



**Filipe Miguel de
Almeida Marques dos
Santos**

**Novas aplicações de polioxometalatos: materiais
moleculares híbridos orgânicos/inorgânicos com
possíveis propriedades de óptica não linear**



**Filipe Miguel de
Almeida Marques dos
Santos**

**Novas aplicações de polioxometalatos: materiais
moleculares híbridos orgânicos/inorgânicos com
possíveis propriedades de óptica não linear**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica da Prof. Doutora Ana Maria Vieira da Silva Viana Cavaleiro, Professora Catedrática do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Apoio financeiro do POCTI no âmbito
do III Quadro Comunitário de Apoio.

Saudações a Ganesha

o júri

presidente

Prof^ª. Doutora Ana Maria Bastos Segadães C. Segadães

Professora associada com agregação da Universidade de Aveiro - Departamento de Engenharia de Cerâmica e do Vidro

Prof^ª. Doutora Ana Maria Vieira da Silva Viana Cavaleiro

professora catedrática da Universidade de Aveiro – Departamento de Química

Prof^ª. Doutora Ana Cristina Moreira Freire

professora associada com agregação da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto - Departamento de Química

agradecimentos

Antes de mais um profundo agradecimento à Professora Ana Cavaleiro, não só por ter apostado em mim desde a primeira hora, como também pela sua orientação científica, disponibilidade e discussão dos resultados ao longo deste trabalho e, finalmente, por todas as preciosas sugestões dadas durante a escrita desta tese.

Ao José Gamelas e ao Professor Vitor Félix, um muito obrigado por todo o apoio prestado ao longo de todo o trabalho.

Um especial agradecimento à Dra. Etelvina Matos Gomes e ao Dr. Michael Belsley, ao Flávio Ferreira e ao Paulo Cardoso, do Departamento de Física da Universidade do Minho pela sua disponibilidade e colaboração constante nas medidas ópticas aqui apresentadas.

Desejo também estender os meus agradecimentos a todas as pessoas que, directa ou indirectamente, contribuíram para a realização desta tese.

A todos os meus colegas de laboratório e do departamento, um sentido agradecimento por terem proporcionado um ambiente de trabalho tão salutar. Em particular, gostaria de expressar à Filipa Sousa, à Mafalda Pereira e à Susana Braga um especial agradecimento pela sua amizade e companheirismo.

Um muito particular agradecimento ao Prof. Vitali Dotsenko, por tudo aquilo que soube transmitir enquanto professor.

À Fátima Simões, ao Raul Leitão, ao Elias Perry, ao Isidro Sousa e ao Zé Navio, um muito sincero agradecimento por toda a sua amizade, apoio e carinho.

Ao Ruben Fernandes, por todos os “delírios científicos” e apoio dado durante estes anos.

À minha colega de mestrado Tânia Mendonça, um obrigado pelo companheirismo dado durante todo este mestrado.

Um agradecimento profundo aos meus pais e demais família pelo incondicional apoio e incentivo em todos os momentos.

Finalmente, agradeço ao Departamento de Química da Universidade de Aveiro, todas as facilidades concedidas durante a realização deste trabalho e à Fundação para a Ciência e Tecnologia pela concessão de uma bolsa de investigação no âmbito do projecto POCTI/CTM/37713/2001

palavras-chave

Polioxometalatos, Ureia, Aminoácidos, Piridinas, híbridos orgânicos-inorgânicos, transferência de carga, óptica não linear

resumo

O presente trabalho descreve a síntese de novos compostos envolvendo heteropolianiões do tipo Keggin, de fórmula $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ ($M = Mo, W$; $X = P$ e $n = 3$ ou $X = Si$ e $n = 4$) e várias moléculas orgânicas, com propriedades de óptica não linear. As moléculas orgânicas escolhidas foram a ureia, os α -aminoácidos *S*-arginina, *S*-histidina e *S*-triptofano e os derivados piridínicos 2-amino-5-nitropiridina e 2-(2-aminoetilamino)-5-nitropiridina.

Foram seguidas duas vias de síntese: uma em que se recorreu ao método convencional de solução e uma outra em que se provocou uma reacção mecânico-química por meio da moagem dos reagentes num almofariz de ágata.

Todos os compostos obtidos foram caracterizados por técnicas espectroscópicas (absorção infravermelho, ultravioleta/visível e ressonância magnética nuclear), difracção de raios X e análises termogravimétricas e elementares, tendo-se verificado que, por norma, a estrutura dos materiais obtidos era diferente consoante o método de síntese utilizado.

Por fim, foram ainda feitos testes de óptica não linear, tendo-se verificado a geração de segunda harmónica para os compostos $(C_5H_5N_3O_2)_3H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 3.5 H_2O$ e $(C_5H_5N_3O_2)_3H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 0.5H_2O$ preparados por reacção mecânico-química dos reagentes, ao passo que os compostos correspondentes obtidos pelo método de solução não apresentavam as referidas propriedades.

keywords

Polyoxometalates, Urea, Aminoacids, Pyridine, Organic-Inorganic Hybrids, Charge-transfer compounds, Nonlinear optics

abstract

This work describes the synthesis of novel compounds involving the Keggin-type heteropolyanions $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ ($M = Mo, W$; $X = P$ e $n = 3$ ou $X = Si$ e $n = 4$) and several organic molecules with nonlinear optical properties. The chosen organic molecules were urea, the α -aminoacids *S*-arginine, *S*-histidine and *S*-tryptophan and the pyridine derivatives 2-amino-5-nitropyridine and 2-(2-aminoethylamino)-5-nitropyridine.

Two synthetic routes were taken. In the first one, the synthesis was carried out through the conventional solution method; the second method involved the grinding the reagents in a agate mortar, so as to have a mechanochemical reaction.

In all cases, the resulting materials were characterised through spectroscopic techniques (infrared absorption, UV/vis, NMR), x-ray diffraction and thermogravimetric and elemental analyses. It was observed that, in general, although the compounds presented the same molecular formula, their structure was different and depended on the synthetic route followed.

Lastly, some nonlinear optical tests were conducted. Results showed that the compounds $(C_5H_5N_3O_2)_3H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 3.5 H_2O$ and $(C_5H_5N_3O_2)_3H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 0.5H_2O$ prepared by the grinding process presented second harmonic generation, as measured by the Kurtz test, whilst the corresponding materials obtained through the solution method did not.

Matter becomes aware and then aware that it's aware (...). Next, in a universe of information, we glimpse meaning, glimpse a core of essence.

ALAN MOORE, *SNAKES AND LADDERS*

The real voyage of discovery consists not in seeking new landscapes, but in having new eyes.

MARCEL PROUST

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1. CONSIDERAÇÕES GERAIS	3
2. AS MOLÉCULAS ESTUDADAS	5
2.1. POLIOXOMETALATOS	5
2.1.1. A ESTRUTURA DE KEGGIN, $[XM_{12}O_{40}]^{N-}$	6
2.1.2. ESTRUTURAS LACUNARES DO TIPO KEGGIN	8
2.1.3. OS COMPOSTOS COM ANIÕES DE KEGGIN	9
2.1.4. ESTABILIDADE TÉRMICA	12
2.1.5. CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA	13
2.1.6. APLICAÇÕES DE POLIOXOMETALATOS	20
2.2. UREIA	22
2.3. AMINOÁCIDOS	23
2.4. 2-AMINO-5-NITROPIRIDINA E 2-(2-AMINOETILAMINO)-5-NITROPIRIDINA	26
3. BIBLIOGRAFIA	26

Capítulo 2

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

1. SÍNTESES DOS COMPOSTOS	39
1.1. SÍNTESE DOS COMPOSTOS COM UREIA	39
1.2. SÍNTESE DOS COMPOSTOS COM AMINOÁCIDOS	41
1.2.1. S-ARGININA	41
1.2.2. S-HISTIDINA	43
1.2.3. S-TRIPTOFANO	44
1.3. SÍNTESE DOS COMPOSTOS COM DERIVADOS DE NITROPIRIDINA	46
1.3.1. 2-AMINO-5-NITROPIRIDINA	47
1.3.2. 2-(2-AMINOETILAMINO)-5-NITROPIRIDINA	49
2. INSTRUMENTAÇÃO E MÉTODOS	51
3. BIBLIOGRAFIA	53

Capítulo 3

REACÇÕES ENTRE HETEROPOLIÁCIDOS DO TIPO KEGGIN E A UREIA

1.	<u>PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS</u>	57
2.	<u>CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA</u>	58
2.1.	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE INFRAVERMELHO	58
2.2.	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	61
2.3.	ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA/VISÍVEL	62
3.	<u>ESTUDOS DE DIFRACÇÃO DE RAIOS-X</u>	63
4.	<u>ESTABILIDADE TÉRMICA</u>	64
5.	<u>CONCLUSÕES</u>	65
6.	<u>BIBLIOGRAFIA</u>	65

Capítulo 4

ASSOCIAÇÕES DE HETEROPOLIÁCIDOS DO TIPO KEGGIN E AMINOÁCIDOS

1.	<u>PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS</u>	57
2.	<u>CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA</u>	59
2.1.	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DO INFRAVERMELHO	59
2.2.	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	63
2.3.	ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA VISÍVEL	66
3.	<u>ESTUDOS TÉRMICOS</u>	69
4.	<u>DIFRACÇÃO DE RAIOS-X</u>	72
4.1.	ESTRUTURA CRISTALINA DOS CRISTAIS DE ARG	72
4.2.	ESTUDOS DE DIFRACÇÃO DE RAIOS-X DE PÓS	75

5.	CONCLUSÕES	78
6.	BIBLIOGRAFIA	79

Capítulo 5

ASSOCIAÇÕES DE HETEROPOLIÁCIDOS DO TIPO KEGGIN A DERIVADOS DE PIRIDINAS

1.	SÍNTESE DOS COMPOSTOS	97
2.	CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA	98
2.1.	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE INFRAVERMELHO	98
2.2.	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	101
2.3.	ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA/VÍSEL	103
3.	ESTUDOS DE DIFRACÇÃO DE RAIOS-X	106
3.1.	ESTRUTURA CRISTALINA DO $(2A5NP)_4H_3[PMO_{12}O_{40}] \cdot 2.5 H_2O \cdot 0.5 C_2H_5OH$	106
3.2.	ESTUDOS DE DIFRACÇÃO DE PÓS DE RAIOS-X	109
4.	ESTABILIDADE TÉRMICA	112
5.	CONCLUSÕES	115
6.	BIBLIOGRAFIA	116

Capítulo 6

ESTUDOS DE ÓPTICA NÃO LINEAR

1.	AS MOLÉCULAS ESTUDADAS E SUAS PROPRIEDADES DE ÓPTICA NÃO LINEAR	121
1.1.	POLIOXOMETALATOS	122
1.2.	UREIA	123
1.3.	AMINOÁCIDOS	124
1.4.	2-AMINO-5-NITROPIRIDINA	125

<u>2.</u>	<u>RESULTADOS E DISCUSSÃO</u>	<u>125</u>
<u>3.</u>	<u>CONCLUSÕES</u>	<u>127</u>
<u>4.</u>	<u>BIBLIOGRAFIA</u>	<u>128</u>

Capítulo 7

CONSIDERAÇÕES FINAIS

<u>1.</u>	<u>ALGUMAS NOTAS FINAIS</u>	<u>135</u>
<u>2.</u>	<u>BIBLIOGRAFIA</u>	<u>136</u>

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

<u>1.</u>	<u>CONSIDERAÇÕES GERAIS</u>	<u>3</u>
<u>2.</u>	<u>AS MOLÉCULAS ESTUDADAS</u>	<u>5</u>
2.1.	POLIOXOMETALATOS	5
2.1.1.	A ESTRUTURA DE KEGGIN, $[XM_{12}O_{40}]^{N-}$	6
2.1.2.	ESTRUTURAS LACUNARES DO TIPO KEGGIN	8
2.1.3.	OS COMPOSTOS COM ANIÕES DE KEGGIN	9
2.1.4.	ESTABILIDADE TÉRMICA	12
2.1.5.	CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA	13
2.1.6.	APLICAÇÕES DE POLIOXOMETALATOS	20
2.2.	UREIA	22
2.3.	AMINOÁCIDOS	23
2.4.	2-AMINO-5-NITROPIRIDINA E 2-(2-AMINOETILAMINO)-5-NITROPIRIDINA	26
<u>3.</u>	<u>BIBLIOGRAFIA</u>	<u>26</u>

1. Considerações gerais

Nos últimos tempos, tem vindo a ser publicado um número crescente de artigos versando o desenvolvimento de novos materiais com propriedades ópticas. De entre estes, a busca de materiais capazes de gerar segunda harmónica – capacidade de um material de absorver radiação de um determinado comprimento de onda, λ_i , emitindo de seguida radiação a um outro comprimento de onda, λ , tal que $\lambda = \lambda_i/2$ – tem suscitado um particular interesse.

No entanto, muitos dos materiais investigados, de natureza orgânica, embora interessantes do ponto de vista da transparência ao nível da absorção de radiação, apresentam problemas de estabilidade, nomeadamente ao nível da resistência mecânica e da decomposição térmica.

Para tentar resolver esta situação, foram apontados vários caminhos, entre os quais, a combinação destes compostos com outros de cariz inorgânico, de modo a produzir materiais mais robustos mecânica e termicamente.

Surgiu assim, a ideia de associar os polioxometalatos (POMs) – unidades aniónicas com uma elevada carga electrónica e uma boa resistência térmica – com algumas destas moléculas orgânicas, tentando assim obter materiais com propriedades interessantes.

Com esse fim, foram escolhidas seis moléculas orgânicas que apresentam actividade de geração de segunda harmónica, a saber, a ureia, os aminoácidos *S*-arginina, *S*-histidina e *S*-triptofano e ainda a 2-amino-5-piridina e a 2-(2-aminoetilamino)-5-nitropiridina, tendo-se seleccionado aniões dos heteropolíácidos $H_3[PMo_{12}O_{40}]$, $H_3[PW_{12}O_{40}]$, $H_4[SiMo_{12}O_{40}]$, $H_4[SiW_{12}O_{40}]$ como contraponto inorgânico.

A preparação dos novos compostos foi efectuada por métodos convencionais em solução. No entanto, a síntese de alguns destes compostos (nomeadamente as que envolvem os aminoácidos) pode levantar alguns problemas pois, como é sabido, estas moléculas, em meio extremamente ácido, – como o necessário para garantir a estabilidade do polianião – podem sofrer a desprotonação do carbono α e consequente formação de uma mistura racémica (Fig. 1.1)^[1].

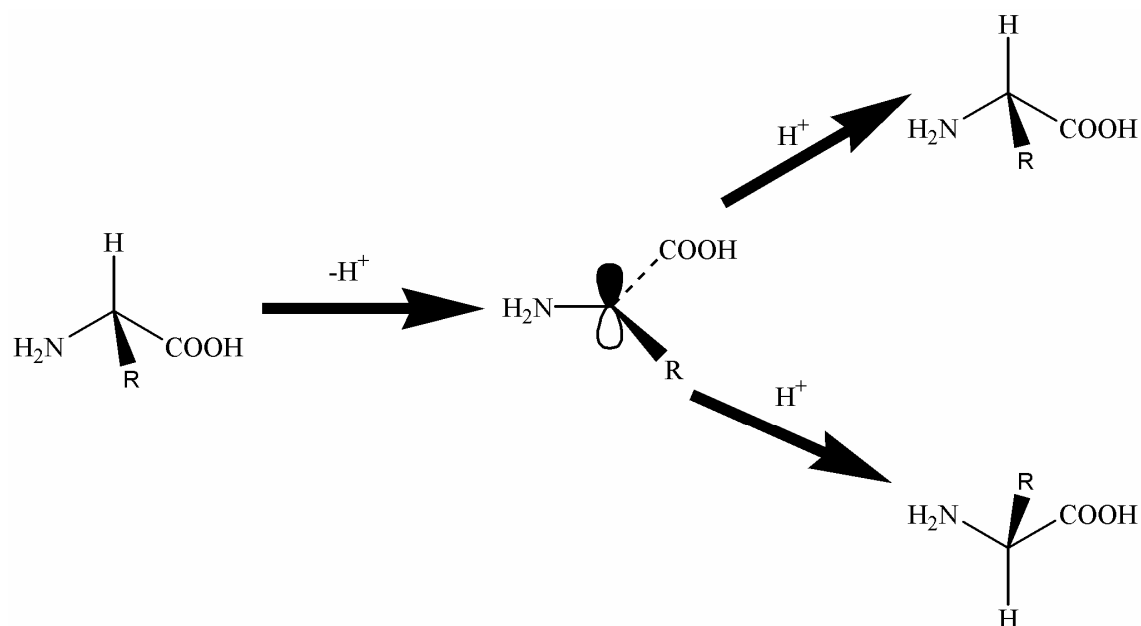


Fig. 1.1 – Esquema de hidrólise ácida de um aminoácido

Para resolver este problema, procurou-se um método de síntese alternativo que minimizasse este risco, obtendo-se pela síntese em fase sólida.

A produção de materiais por métodos mecânico-químicos é uma técnica que já é conhecida há perto de 40 anos, tendo os primeiros estudos de reações envolvendo cristais moleculares sido efectuados por Rastogi *et al.* ^[2, 3, 4] e depois retomados nos anos 70 por Curtin e Paul ^[5, 6]. Etter e os seus colaboradores investigaram a formação de co-cristais com pontes de hidrogénio através da moagem de componentes sólidos ^[7], mesmo na presença de um terceiro componente sólido ^[8]. A partir de experiências com o ácido 2-aminobenzoico, este autor mostrou também que a moagem poderia provocar a interconversão de polimorfos ^[9]. Mais recentemente, foram publicados alguns artigos que fazem a discussão da aplicabilidade deste método na preparação de materiais orgânicos ^[10, 11, 12].

Apesar destes primeiros resultados a partir de métodos de moagem manual ou electromecânica serem sugestivos, este tipo de reacções tem sido alvo de pouca investigação, apesar de serem vulgarmente utilizados a nível industrial, principalmente com sólidos inorgânicos e materiais ^[13, 14, 15]. Mais recentemente, e na área dos materiais inorgânicos, têm vindo a ser descritos novos materiais preparados a partir de métodos mecânico-químicos ^[16, 17, 18, 19, 20].

Uma pesquisa na literatura sobre a capacidade dos heteropoliácidos de reagirem em fase sólida, veio revelar uma quase total inexistência de informação, conhecendo-se apenas os casos da reacção do PMo_{12} com um éter de coroa ^[21], a produção de nanopartículas de $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4\text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ a partir da moagem de uma mistura sólida dos reagentes $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$ e $\text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot aq$ ^[22] e a produção de nanotubos a partir da reacção do aminoácido tirosina com os heteropoliácidos PMo_{12} , PW_{12} e SiW_{12} ^[23]. Este último trabalho foi publicado *online* em Fevereiro de 2006, já na fase de escrita desta dissertação.

Assim, e no sentido de não só procurar pistas que possam esclarecer a capacidade dos POMs se envolverem em reacções livres de solvente como também averiguar potenciais vantagens da utilização deste método em relação aos que envolvem a utilização

de solventes, procedeu-se também à mistura física dos POMs com as moléculas orgânicas acima descritas.

Os compostos resultantes, foram analisados por um conjunto de técnicas espectroscópicas (absorção de infravermelho, ultravioleta/visível e RMN), de difracção de raios X, análises elementares e termogravimétricas e pelo teste de Kurtz, para averiguação da geração de segunda harmónica. Estes resultados serão tratados nos capítulos subsequentes.

2. As moléculas estudadas

2.1. Polioxometalatos

Os polioxometalatos são uma grande classe de compostos e uma das que mais tem crescido ^[24, 25, 26]. Estes compostos apresentam aniões polioxometalato, que não são mais do que agregados de poliedros $[MO_x]$ (normalmente octaedros), com cantos, arestas ou, mais raramente, faces compartilhadas. Como o nome indica, eles são constituídos por metais – efectivamente, metais de transição, geralmente em estados de oxidação elevados – que apresentem uma estrutura electrónica d^0 e por aniões óxido. Os metais de transição principais que formam a estrutura molecular dos POMs são W^{VI} , o Mo^{VI} e o V^V , existindo também outras espécies capazes de desempenhar esse papel (como por exemplo o Nb^V e o Ta^V), apesar de tal já não acontecer com tanta frequência. Estes iões, ou os seus poliedros de coordenação MO_x , são referidos como **adenda** ou **átomos adenda**. Os átomos que podem funcionar como adenda são aqueles que ^[24, 25, 26, 27]:

- i) mudam a sua coordenação com o oxigénio de 4 para 6, quando polimerizados em soluções ácidas, com a excepção do Nb e do Ta;
- ii) têm uma elevada carga positiva;
- iii) são capazes de formar duplas ligações com átomos de oxigénios não partilhados dos octaedros $[MO_6]$, por interacção $p\pi-d\pi$;
- iv) estão entre os iões mais pequenos dos que conseguem ocupar posições octaédricas de um empacotamento de oxigénio.

Existem duas grandes famílias de POMs: os isopolioxometalatos – de fórmula geral $[M_mO_y]^{x-}$, que contêm apenas elementos metálicos e oxigénio – e os heteropolioxometalatos – de fórmula genérica $[X_nM_mO_y]^{x-}$, que para além dos elementos já referidos, apresentam um ou mais elementos dos blocos *p* e/ou *d*, localizados em locais estruturalmente bem definidos, os **heteroátomos**. Neste último caso, a formação de heteropolianiões pode implicar a polimerização de poliedros adenda à volta de um heteroátomo, à medida que a solução é acidificada.

Os polioxometalatos costumam apresentar arranjos relativamente estáveis do ponto de vista termodinâmico. Eles são ainda capazes de manter as suas identidades quer em soluções aquosas e não aquosas, quer em cristais iónicos.

2.1.1. A estrutura de Keggin, $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$

Os aniões Keggin apresentam a fórmula $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ (XM_{12}) e formam uma classe de heteropolianíons bastante ampla e importante. O primeiro polioxometalato, $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ (adiante indicado como PMo_{12}) foi apresentado por Berzelius, em 1826. Em 1864, Marignac observou duas formas isoméricas do heteropolianião no $H_4SiMo_{12}O_{40}$, formas essas que hoje em dia se conhecem como os isômeros α - e β -. A partir desta altura, foram propostas várias estruturas, sendo que Pauling propôs, em 1929, a primeira estrutura para complexos 12:1 (M:X), baseada num arranjo de 12 octaedros $[MO_6]$ em volta de um tetraedro central $[XO_4]$, estando os octaedros ligados pelos cantos ^[24, 25]. A estrutura do isômero α do $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ foi resolvida em 1933 por Keggin ^[25, 26].

Hoje em dia, conhecem-se aniões α -Keggin com uma grande variedade de heteroátomos – como por exemplo $X = Al^{III}$, Si^{IV} , P^V , B^{III} , As^V , Ge^{IV} , Fe^{III} , Co^{II} , Co^{III} , Cu^I , Cu^{II} , entre outros, para $M = Mo, W$.

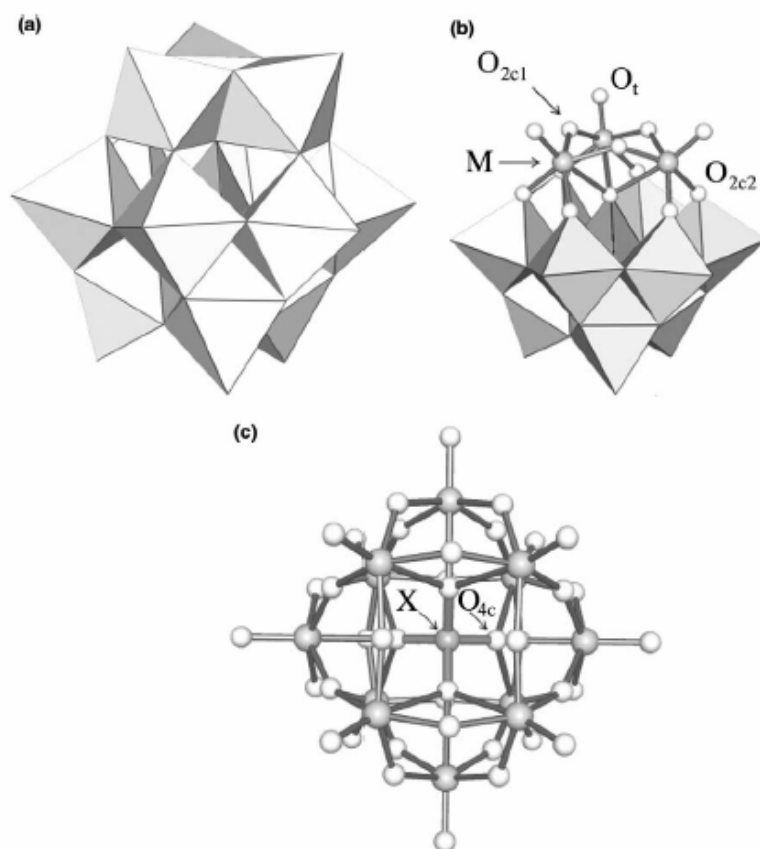


Fig. 1.2 – A estrutura α -Keggin é apresentada como (a) uma montagem de 12 octaedros $[MO_6]$ e um tetraedro $[XO_4]$; (b) como uma combinação de grupos $[M_3O_{13}]$ e (c) através de ligações individuais, de modo a tornar patente a geometria octaédrica distorcida à volta de cada metal ^[28].

A Fig. 1.2 apresenta três modos de visualização da estrutura α -Keggin. O ião apresenta uma simetria T_d ideal, em que todos os átomos M são equivalentes. Em (a), podemos ver a estrutura α -Keggin como uma montagem de octaedros $[MO_6]$ a rodear um tetraedro $[XO_4]$. As unidades $[MO_6]$ partilham arestas, formando quatro grupos $[M_3O_{13}]$,

um dos quais é visível na Fig. 1.2b, que se ligam entre si por partilha de vértices. Estes grupos, de simetria C_{3v} , ligam-se aos vértices do tetraedro central $[XO_4]$, de forma a dar a simetria molecular. As Fig. 1.2(b) e (c) mostram como as ligações individuais metal-oxigénio (M-O) e heteroátomo-oxigénio (X-O) se relacionam com a representação poliédrica. Podemos assim observar que cada grupo $[MO_6]$ partilha três átomos de oxigénio dentro do mesmo grupo $[M_3O_{13}]$ e outros dois com octaedros de grupos $[M_3O_{13}]$ vizinhos. O sexto oxigénio, encontra-se ligado ao elemento metálico por uma ligação de carácter múltiplo (oxigénio terminal). Dos três átomos de oxigénio partilhados dentro do mesmo grupo $[M_3O_{13}]$, dois deles estabelecem as pontes de ligação entre átomos M de diferentes octaedros $[MO_6]$, fazendo o terceiro, a ponte de ligação entre os átomos M do grupo $[M_3O_{13}]$ e o heteroátomo primário (átomos de oxigénio localizados nos vértices do tetraedro $[XO_4]$). O átomo metálico M está deslocado da posição central do octaedro $[MO_6]$, em direcção ao átomo de oxigénio terminal^[24, 27, 28].

Ao contrário do isómero α , o β (Fig. 1.3) é muito menos comum, tendo a estrutura do β - $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ sido apenas determinada cristalograficamente por Yamamura e Sasaki em 1973^[29], ou seja, cerca de 40 anos depois da determinação da estrutura cristalina do α - $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ por Keggin. Actualmente, conhecem-se isómeros β dos dodecametalatos XM_{12} , X = P, Si e Al e M = Mo ou W^[24, 30, 31, 32]. De acordo com o proposto por Baker e Figgis^[33], pode ainda haver mais três isómeros diferentes, relacionados entre si por rotação de grupos M_3O_{13} , denominados γ , δ , ϵ . Do isómero γ , conhece-se apenas a estrutura dos aniões γ - $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ e γ - $[\text{SiMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{n-}$ ($n = 4$ ou 6)^[34, 35]; dos restantes, ainda não foram observadas nenhuma estruturas^[36].

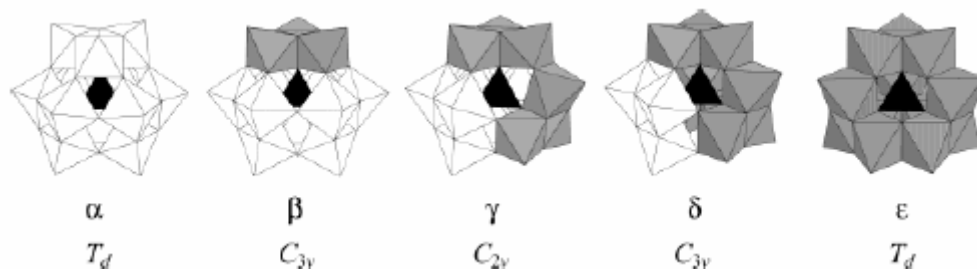


Fig. 1.3 – Os cinco isómeros Keggin (α - ϵ) em representação poliédrica e com indicação do grupo de simetria de cada estrutura. O isómero α é caracterizado por quatro grupos $[M_3O_{13}]$ em simetria tetraédrica. Por rotações sucessivas de 60° de cada uma destas quatro unidades (octaedros a cinzento), obtêm-se os restantes isómeros^[37].

Durante muito tempo, acreditou-se que os aniões de Keggin oxidados preferiam sempre a forma α ^[38, 39], mas estudos recentes^[31, 32] vieram mostrar que o equilíbrio α/β dos aniões XW_{12} se desloca gradualmente para o isómero β , para X = Si (em acetonitrilo) e, especialmente, Al (em água). O isómero α - PW_{12} é o mais estável dos cinco isómeros Keggin, mas após a redução de alguns dos seus átomos, o isómero β torna-se mais estável do que o α . A partir de cálculos teóricos^[31], foi sugerido que esta inversão se devia à diferente energia das orbitais LUMO de ambos os isómeros, orbitais essas que controlam os potenciais de redução.

A partir destes estudos^[31], foi possível traçar as seguintes regras, relativas à estabilidade relativa dos isómeros α/β :

- i) nos aniões completamente oxidados, o isómero α é, na maior parte dos casos, o que apresenta uma maior estabilidade intrínseca, devido à organização dos metais d^0 e dos átomos de oxigénio, no sentido de minimizarem as repulsões Coulombicas entre os átomos adenda;
- ii) a estabilidade relativa do isómero β , aumenta com o aumento do estado de oxidação do heteroátomo;
- iii) existe uma forte relação entre o número de electrões aceites pelo POM na redução e o aumento da estabilidade do isómero β .

Cálculos mais recentes efectuados por López e Poblet, vieram mostrar que também o isómero γ apresenta um aumento de estabilidade com a redução de átomos adenda; no entanto, este aumento não é suficiente para que este isómero possa competir com a estrutura β [37].

2.1.2. Estruturas lacunares do tipo Keggin

Uma das razões da importância dos aniões da família Keggin, tem a ver com o facto de que muitos polioxometalatos têm estruturas que podem ser descritas em termos de subunidades baseadas em fragmentos lacunares do anião de Keggin ou de um dos seus isómeros. Estes fragmentos, obtêm-se por remoção de um ou mais octaedros $[MO_6]$ da estrutura do “anião pai”, dita XM_{12} (Fig. 1.4). Assim, ao tirarmos um octaedro $[MO_6]$, vamos obter uma lacuna com 5 átomos de oxigénio potencialmente coordenantes num anião de fórmula $[XM_{11}O_{39}]^{(n+4)-}$ (Fig. 1.4b); já a remoção de três octaedros $[MO_6]$ da estrutura XM_{12} , permite obter polioxoaniões de fórmula $[XM_9O_{34}]^{(n+6)-}$, com $X = P, Si$ ou As (Fig. 1.4c). Aos primeiros dá-se o nome de *derivados monolacunares*, sendo os segundos conhecidos como *derivados trilacunares*.

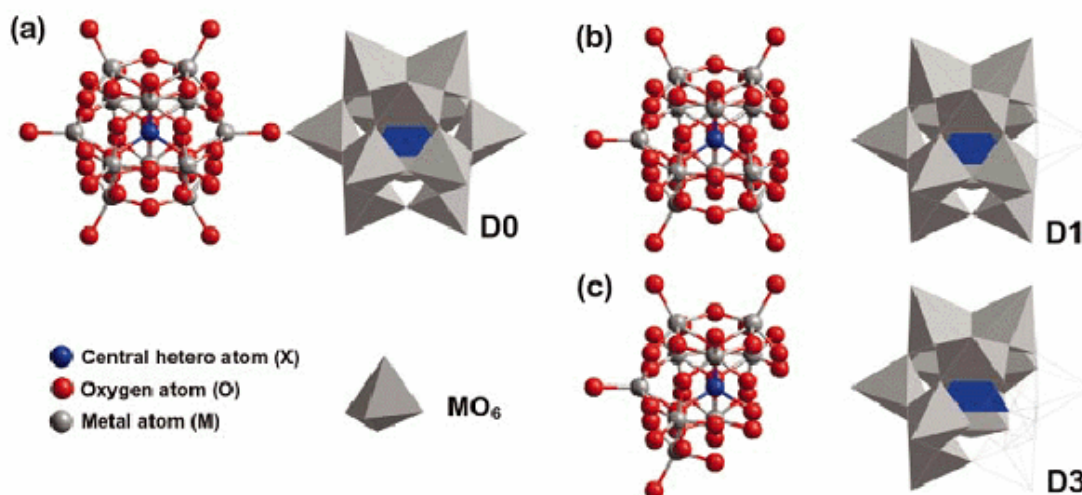


Fig. 1.4 – Estruturas dos polioxometalatos do tipo Keggin. (a) a estrutura denominada D0 corresponde à do polianião de fórmula $\alpha-[XM_{12}O_{40}]^{n-}$; (b) a estrutura D1, de fórmula $\alpha-[XM_{11}O_{39}]^{(n+4)-}$, foi derivada da inicial por remoção de um octaedro $[MO_6]$; (c) a estrutura D2, de fórmula $\alpha-[XM_9O_{34}]^{n-}$, obtêm-se do polianião XM_{12} removendo três octaedros $[MO_6]$ [40].

Tal como o anião monolacunar, também o trilacunar é um ligando. No entanto, o número de átomos de oxigénio disponíveis para coordenação vai depender da posição dos octaedros $[MO_6]$ removidos. Quando os três octaedros removidos têm vértices partilhados, obtêm-se uma estrutura, dita A, com 7 átomos de oxigénio coordenantes; a saída de três octaedros $[MO_6]$ com arestas partilhadas, dá origem a outra estrutura, dita B, com 6 átomos de oxigénio coordenantes (Fig. 1.5).

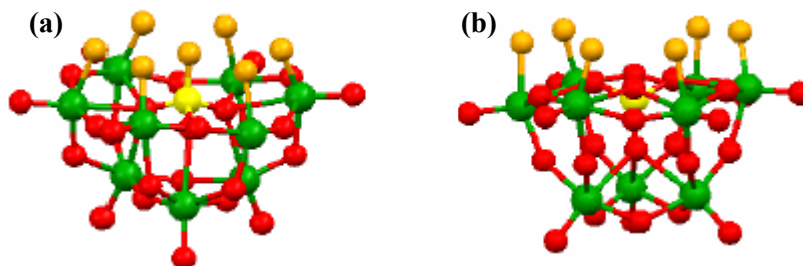


Fig. 1.5 – Estrutura do anião trilacunar, α - $[XM_3O_{34}]^{n-}$, na (a) forma A, com 7 átomos de oxigénio coordenantes; (b) forma B, com 6 átomos de oxigénio coordenantes.

2.1.3. Os compostos com aniões de Keggin

Até agora tem-se referido apenas os aniões de Keggin. No entanto, a sua existência no estado sólido pressupõe a associação destas unidades a outras que lhe contrabalançam a carga, os catiões. O tipo de catiões que se podem associar a estes aniões é muito variado e depende, fundamentalmente, do tipo de síntese efectuado e da aplicação a que se destinam. Deste modo, podemos encontrar POMs associados aos mais variados catiões inorgânicos – como por exemplo, H^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Li^+ – e catiões orgânicos.

Cada vez mais a investigação se centra no desenvolvimento de novos compostos onde os aniões de Keggin se encontram associados a moléculas orgânicas ^[25, 27]. Tal associação pode ser extremamente vantajosa, pois alia as vantagens da unidade inorgânica (elevada dureza, estabilidade térmica e química, etc) às das unidades orgânicas (versatilidade, sensibilidade à luz,...), o que se traduz no desenvolvimento de novos materiais com as mais diversas aplicações. É assim que se conhecem compostos com catiões que vão desde o tetraalquilamónio até outras moléculas carregadas positivamente, tais como derivados de piridinas ^[41, 42], quinolinas ^[43], moléculas com interesse biológico ^[23, 44, 45, 46, 47], porfirinas ^[48], ou mesmo, estruturas supramoleculares, tais como polímeros ^[49] ou dendrímeros ^[50, 51].

Uma vez que a maneira como estes aniões se organizam num sólido é importante para a compreensão dos resultados das várias técnicas, segue-se uma pequena descrição dos vários tipos de estrutura. Estas podem ser classificadas como primária, secundária e terciária ^[24, 52]. A Fig. 1.6 apresenta uma ilustração simplificada das relações entre as várias estruturas.

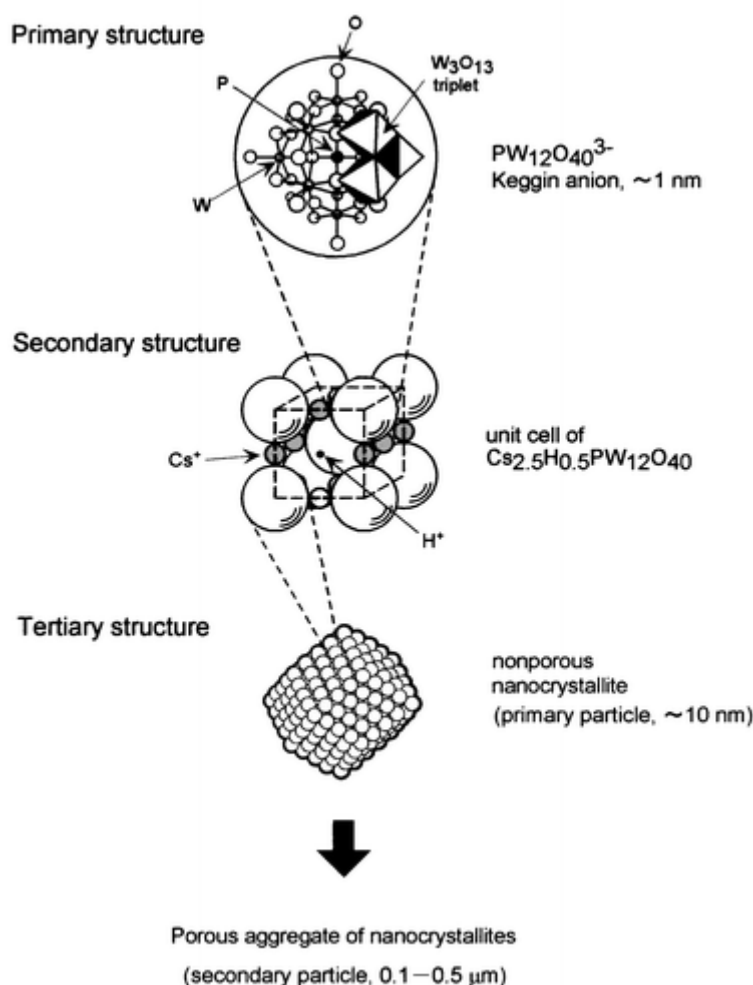


Fig. 1.6 – Estruturas primária, secundária e terciária; representação hierárquica dos polioxometalatos no estado sólido ^[52].

A estrutura primária é a estrutura do próprio heteropolianião, *i.e.*, do “cluster” metálico e tem a ver com a natureza molecular do polioxometalato no estado sólido. Esta estrutura foi já descrita na secção 2.1.1. A estrutura secundária, é formada pelo arranjo tridimensional (normalmente regular) de polianíões, contra-íões e outras moléculas, tais como as águas de hidratação. Esta estrutura é flexível a vários níveis, dependendo do contra-catião, da estrutura do polianião e do número de moléculas adicionais. Finalmente, a estrutura terciária, representa a maneira em como a estrutura secundária se organiza em partículas sólidas, e está relacionada com propriedades tais como o tipo e tamanho de partícula, a área superficial e a estrutura dos poros ^[24, 52].

Olhando um pouco mais de perto para a estrutura secundária dos heteropoliácidos (HPAs) hidratados do tipo, $H_{(8-x)}X^{x+}M_{12}O_{40} \cdot n H_2O$, estes podem ser vistos como uma rede definida pelas unidades de Keggin, com as moléculas de água e os protões a ocupar posições entre estes aniões. As interações entre estes tipos de moléculas, resultam na hidratação dos protões e na formação de um conjunto de ligações de hidrogénio entre os

protões hidratados, as moléculas de água e os heteropolianíons. Dependendo do valor de n , podem-se obter hidratos de diferentes naturezas. Considerando-se, por exemplo, a forma ácida do PW_{12} , $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n \text{H}_2\text{O}$, sabe-se que os aniões definem uma estrutura cúbica, do tipo do diamante, para um $n = 29$, ao passo que quando o $n = 21$, o composto já apresenta uma forma ortorrômbica e que para $n = 6$, a sua estrutura é a cúbica de corpo centrado^[24, 53].

Uma forma estável de um heteropoliácido, contém 6 ou mais moléculas de água de hidratação por unidade Keggin, em que os aniões se situam nos vértices e os iões H_5O_2^+ ao longo das faces a ligarem as várias unidades aniónicas. Neste tipo de HPAs, observa-se a existência de agregados protónicos do tipo H_5O_2^+ situados ao longo das faces e de modo a ligarem as várias unidades aniónicas. (Fig. 1.7). Cada oxigénio terminal encontra-se ligado a um átomo de H da ponte H_5O_2^+ . Nesta estrutura, os protões ácidos estão localizados nas pontes de H_5O_2^+ , entre os vértices da rede.

Se estiverem presentes menos de 6 moléculas de água, os protões ácidos podem estar localizados nas pontes H_5O_2^+ ainda existentes, em iões H_3O^+ , ou directamente coordenados à unidade de Keggin. No seu estado anidro, os protões ácidos estão associados aos átomos de O do HPA^[24, 54].

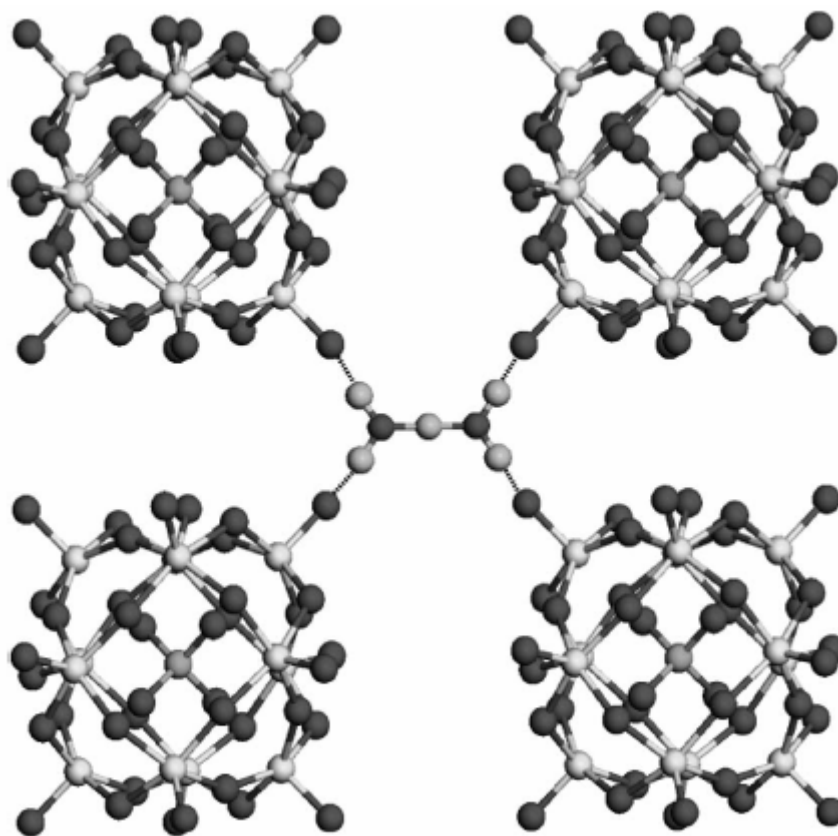


Fig. 1.7 – Estrutura secundária de um POM: nesta estrutura, hidratada, as unidades de Keggin estão ligadas por pontes de H_5O_2^+ ^[52].

De seguida, e a não ser quando explicitamente indicado, vai-se apenas fazer referência aos POMs de fórmula $\alpha\text{-XM}_{12}$, também conhecidos como aniões de Keggin. Por simplificação, omite-se o prefixo α -.

2.1.4. Estabilidade térmica

As estabilidades térmicas de compostos com aniões do tipo Keggin têm vindo a ser estudadas por uma grande variedade de técnicas – como por exemplo, análises termogravimétricas, análise térmica diferencial, espectroscopia de IV (através de pastilhas de KBr) ou de RMN, análise de difracção de raios X de pós de produtos de decomposição ou “*in situ*” durante a decomposição, difracção de raios X de monocristal e microscopia electrónica ESR, entre outras^[55]. Os métodos mais usuais são os que recorrem à análise térmica, uma vez que a estrutura Keggin pode ser destruída pela eliminação de moléculas de água e estas podem ser facilmente relacionadas com as perdas de massa em função da temperatura e da atmosfera de trabalho.

Os produtos de decomposição são geralmente óxidos. Uma típica análise térmica apresenta sempre dois passos:

- i) a eliminação das águas de hidratação, normalmente a temperaturas inferiores a 100 °C;
- ii) a decomposição térmica do heteropolianião em óxidos metálicos e do bloco *p*, a temperaturas nunca inferiores a 300 °C

No caso de o composto estudado ser um híbrido inorgânico/orgânico, observa-se também a decomposição da parte orgânica, normalmente, abaixo dos 300 °C. No entanto, e apesar de estes intervalos serem mais ou menos definidos, deve-se ter em atenção factores como:

- i) o tipo de átomos (tanto o heteropoliátomo, como os átomos adenda) presentes na estrutura dos polioxometalatos do tipo Keggin;
- ii) o contra-íão presente na estrutura;

Uma revisão da literatura sobre a influência destas variáveis é dada por Quingyin *et al.*^[56]. Segundo estes autores, a presença de um contra-íão orgânico volumoso leva a uma diminuição da temperatura de decomposição dos sais dos polianíões, o que é explicado com o facto de um catião maior fazer com que a capacidade do HPA se ligar às moléculas de água diminua o que leva a uma oxidação da parte orgânica a temperaturas mais baixas. Estes autores dão como exemplo as séries de estabilidade térmica para os heteropolianíões PMo_{12} e SiMo_{12} e para os catiões NH_4^+ , $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ e $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$, em que a estabilidade térmica para cada um dos aniões varia na forma $\text{NH}_4^+ > (\text{CH}_3)_4\text{N}^+ > (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+ > (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$. Também quando o contra-íão é um metal alcalino-terroso, se encontra o mesmo comportamento. Para um mesmo anião, PMo_{12} ou SiMo_{12} , observou-se que a estabilidade térmica diminui no sentido $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$.

Quanto à estrutura aniónica propriamente dita, verificou-se que:

- i) as estruturas do tipo XW_{12} são mais estáveis do que as análogas XMo_{12} ;

- ii) o heteroátomo presente nos agregados do tipo Keggin tem também influência, tendo-se observado que quanto maior a carga iónica deste elemento, tanto maior é a sua estabilidade; por outro lado, a estabilidade térmica deste tipo de compostos aumenta com a diminuição do raio iónico do heteroátomo;

A partir destes pressupostos, Briand *et al.* apresentaram a seguinte série de estabilidade térmica: $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_4\text{GeW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_4\text{GeMo}_{12}\text{O}_{40}$ ^[57]. A Tab. 1.1 apresenta as temperaturas de alguns destes POMs.

Tab. 1.1 – Temperaturas de decomposição de alguns polioxometalatos do tipo Keggin ^[58].

HPA	Temperatura [°C]
$\alpha\text{-H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$	400
$\alpha\text{-H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$	370
$\alpha\text{-H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$	300
$\alpha\text{-H}_3[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$	200 – 300
$\alpha\text{-H}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]$	240
$\alpha\text{-H}_4[\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}]$	~453

2.1.5. Caracterização espectroscópica

A espectroscopia vibracional tem sido amplamente utilizada como uma ferramenta analítica na investigação da estrutura e do tipo de ligações dos aniões Keggin. Contudo, a atribuição das bandas de um espectro vibracional deste tipo de agregados pode-se tornar complicado devido ao seu grande tamanho e complexidade, pois um anião α -Keggin $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{z-}$ genérico – em que X = não metal ou semi-metal – com geometria tetraédrica apresenta 153 modos vibracionais, dos quais 44 são visíveis em Raman e 22 em infravermelho ^[28].

O espectro vibracional dos POMs pode ser convenientemente observado como a soma das contribuições do anião de Keggin (a estrutura primária) e das águas de cristalização e protões hidratados, quando os há (estrutura secundária).

Nos **espectros de absorção de infravermelho (IV)**, as bandas relativas à estrutura primária podem ser encontradas na zona dos 1200 a 600 cm^{-1} . Aqui, é possível observar um conjunto de bandas intensas, correspondentes às distensões assimétricas $\nu_{\text{as}}(\text{X-O}_a)$, $\nu_{\text{as}}(\text{M-O}_d)$, $\nu_{\text{as}}(\text{M-O}_b\text{-M})$, $\nu_{\text{as}}(\text{M-O}_c\text{-M})$, em que (Fig. 1.8)

- O_a corresponde a um oxigénio partilhado entre cada três octaedros do grupo M_3O_{13} e o grupo XO_4 ;
- O_b corresponde ao oxigénio partilhado entre octaedros do mesmo grupo M_3O_{13} ;

- O_c corresponde ao oxigénio partilhado entre octaedros de diferentes grupos M_3O_{13} ;
- O_d corresponde ao oxigénio do grupo MO_6 não partilhado: oxigénio terminal.

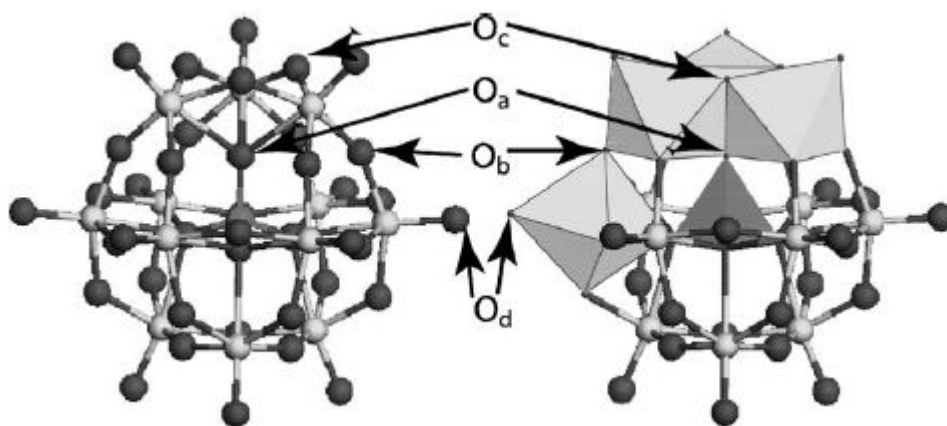


Fig. 1.8 - Representação dos diferentes tipos de átomos de oxigénio na estrutura dos aniões de Keggin e seus derivados.

A gama de frequências a que aparece cada uma das vibrações observáveis no IV para os aniões de Keggin de fórmula $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, com $X = P, Si$ e $M = Mo, W$ está indicada na Tab. 1.2. Esta gama tem em conta os valores obtidos por Rocchiccioli *et al.* para os sais de Na^+ , K^+ e tetrabutílamónio ^[59].

Tab. 1.2– Gama de números de onda, em cm^{-1} , a que aparecem as várias frequências para os aniões de Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, para $X = P$ e Si ; $M = Mo, W$ ^[59].

	$[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$	$[SiMo_{12}O_{40}]^{4-}$	$[PW_{12}O_{40}]^{3-}$	$[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$
$\nu_{as}(X-O_a)$	1060 (mF)	900 (mF)	1080 (mF)	925 (mF)
$\nu_{as}(M-O_d)$	975 – 955 (mF)	945 – 940 (mF)	995 – 975 (mF)	980 – 965 (mF)
$\nu_{as}(M-O_b-M)$	880 – 870 (F)	870 – 850 (F)	900 – 890 (F)	895 – 875 (F)
$\nu_{as}(M-O_c-M)$	810 – 785 (mF)	795 – 770 (mF)	810 – 805 (mF)	795 – 780 (mF)

mF = muito forte; F = forte

Tirando o caso em que $X = P$, em que se considera que o tetraedro XO_4 vibra de um modo quase independente, a $\nu_{as}(X-O_a)$ aparenta estar misturada com outras vibrações, tais como as distensões $M-O_b-M$ ^[59, 60, 61].

De todas as vibrações que envolvem átomos de M (Mo ou W), apenas a $M-O_d$ se considera pura, sendo que as restantes apresentam também algum carácter de flexão. Esta frequência foi também relacionada com a distância inter-aniónica por Rocchiccioli-Deltcheff *et al.*, para diferentes sais de tetraalquilamónio de aniões XM_{12} ($X = B, Si, Ge, P, As$) ^[59]. Os autores referem ainda que com o aumento da distância entre os vários aniões, diminui a repulsão entre as cargas transportadas pelo oxigénio O_d de um dado polianião e os

oxigénios externos, O_d , O_b e O_c de polianiões adjacentes, o que leva a que a frequência de distensão ν_{as} (M- O_d) também diminua.

É ainda referido que se necessita de uma distância razoável entre os aniões ($> 6 \text{ \AA}$) para se poder desprezar as interações entre estas espécies, distância essa que já se consegue com os sais de TBA. Estes sais foram, por isso, os que apresentaram as frequências ν_{as} (M- O_d) mais baixas. Esta alteração do valor das vibrações de distensão foi também observada por outros grupos e para contra-íões muito maiores do que o TBA, como, por exemplo, a 2,2-biquinolina^[43] e porfirinas^[48].

Por outro lado, a estrutura secundária, como já referido é determinada pelas ligações de hidrogénio dos POMs às águas de hidratação e/ou protões hidratados. Assim, torna-se evidente que esta estrutura será bastante influenciada pelo grau de hidratação do POM, o que trás consequências nos espectros de IV.

Nos casos em que os POMs se encontram extremamente hidratados (número de águas de hidratação > 6), observa-se uma banda larga e intensa entre os 3600 e os 3500 cm^{-1} , características de sólidos com fortes ligações de hidrogénio, bem como bandas a 1720 e a 1620 cm^{-1} . Destas, as duas últimas bandas estão relacionadas com a deformação no plano da molécula de água, ou no seu estado protonado – na forma de $H_5O_2^+$ –, a 1720 cm^{-1} , ou então, no seu estado neutro^[62].

Quando o número de moléculas de água é igual a 6, observam-se bandas entre os 3400 e os 3100 cm^{-1} , relativas à $\nu(OH)$, bem como uma banda entre os 1720 e os 1700 cm^{-1} , devido à deformação no plano da vibração da água nos grupos $H_5O_2^+$, $\delta(H_2O)$.

Finalmente, para os sólidos anidros, a banda a $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ desaparece, ao contrário da banda situada acima dos 3000 cm^{-1} , que continua visível, o que sugere que os protões se encontram envolvidos em ligações de hidrogénio entre os átomos de O dos aniões Keggin^[52, 54]. A Fig. 1.9 apresenta os espectros de IV para o $H_3PW_{12}O_{40} \cdot n \text{ aq}$, para um $0 < n < 6$.

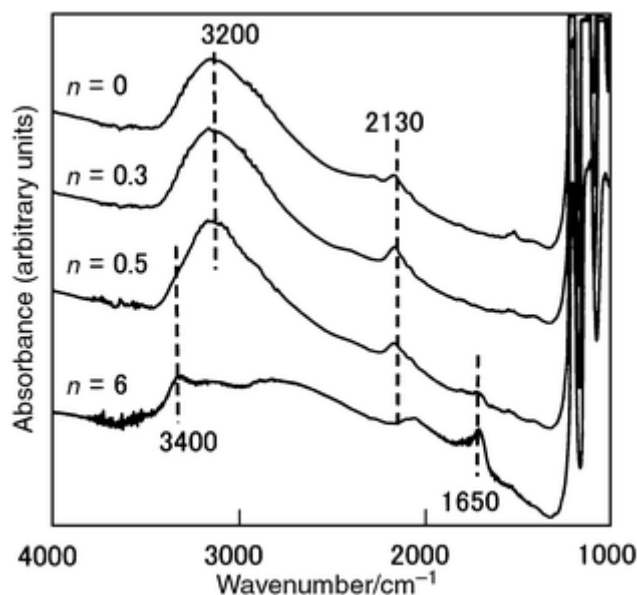


Fig. 1.9 – Espectro de IV do $H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$, para uma variedade de estados de hidratação ($0 < n < 6$)^[52].

Os **espectros electrónicos** dos aniões do tipo Keggin apresentam, em geral, duas bandas de absorção na região do ultra-violeta, sendo que uma destas bandas se atribui a transições de transferência de carga $O_b \rightarrow M$ ou $O_c \rightarrow M$. A segunda banda, atribuível à transferência de carga $O_c \rightarrow M$, situa-se no limite inferior do UV. Nos aniões do tipo XW_{12} , estas bandas localizam-se a 255 - 270 nm e a ~190 nm, respectivamente. Nos complexos do tipo XMo_{12} , as mesmas bandas encontram-se deslocadas para maiores comprimentos de onda. No primeiro caso, a banda correspondente à transferência de carga $Mo - O - Mo$ encontra-se a $300 < \lambda < 310$ nm; já a segunda banda, localizada entre os 240 e os 260 nm, apenas foi visualizada para os compostos com $X = Si, Ge$, não se observando no caso $X = P$ ^[63, 64].

No entanto, a localização das bandas dos polioxometalatos depende também do solvente utilizado. No caso de o solvente escolhido ser um solvente orgânico, verifica-se uma de quatro situações ^[65, 66]:

- i) o espectro não mostra diferenças relativamente ao espectro correspondente em água e, sob a acção de irradiação contínua com fontes de radiação da gama do UV-vis, também não apresenta qualquer fotossensibilidade; é o que acontece, por exemplo, em acetonitrilo.
- ii) observa-se uma alteração mínima do espectro electrónico do polianião, mas neste caso existe uma fotossensibilidade á radiação que irá resultar na oxidação do solvente e conseqüente redução do heteropolianião. Este comportamento é característico das soluções de álcoois, éter e etilenoglicol.
- iii) observa-se um desvio para maiores comprimentos de onda substancial na cauda do espectro electrónico do polianião, embora este não demonstre uma química redox após irradiação (ou a demonstrar, esta é muito pequena). Um exemplo é o caso dos aniões PM_{12} ($M=Mo, W$) em dimetilsulfóxido;
- iv) tal como em iii), os espectros electrónicos encontram-se bastante desviados para o vermelho, havendo ao mesmo tempo, uma reacção significativa à radiação da luz visível ou UV e que leva à oxidação do meio orgânico e redução do anião de Keggin. São exemplos, as soluções de PW_{12} em meios orgânicos dipolares, como sejam as amidas, as fosforamidas e as ureias.

Estas situações podem ser observadas na Fig. 1.10.

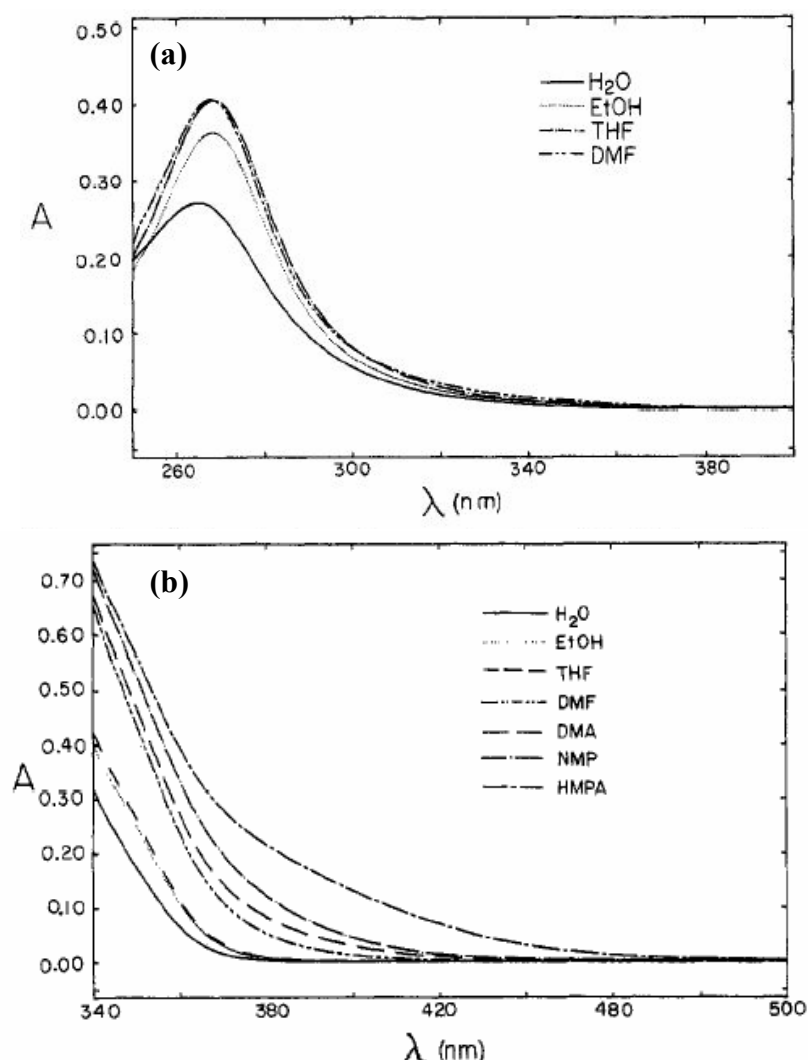


Fig. 1.10 – Espectros de absorção do $\alpha\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ em vários solventes: (a) $\lambda = 250\text{-}400 \text{ nm}$. Espectros obtidos em água, etanol, tetrahydrofurano e *N,N*-dimetilformamida; (b) $\lambda = 340\text{-}500 \text{ nm}$. Espectros obtidos em água, etanol, tetrahydrofurano, *N,N*-dimetilformamida^[29].

Os **espectros de reflectância difusa** obtidos a partir dos compostos na forma sólida são geralmente idênticos aos espectros de absorção de UV/vis obtidos em solução aquosa. Neste tipo de espectro apenas se observam diferenças entre o sólido e a solução em casos particulares, devido a arranjos estruturais no estado sólido. Um exemplo disso é a influência do contra-íon no deslocamento das bandas de absorção. Como se pode ver na Fig. 1.11, a substituição do íon H^+ pelo íon $[(\text{C}_4\text{H}_9)\text{N}]^+$ provoca um deslocamento do máximo de absorção para menores comprimentos de onda de cerca de 40 nm. Como já tinha sido referido anteriormente, o aumento do contra-íon vai levar a que os polianiões se afastem mais, diminuindo assim as repulsões electrónicas entre os vários aniões. Isto leva a que os espectros se vão assemelhando cada vez mais aos obtidos em solução, onde este tipo de interações se encontra minimizado.

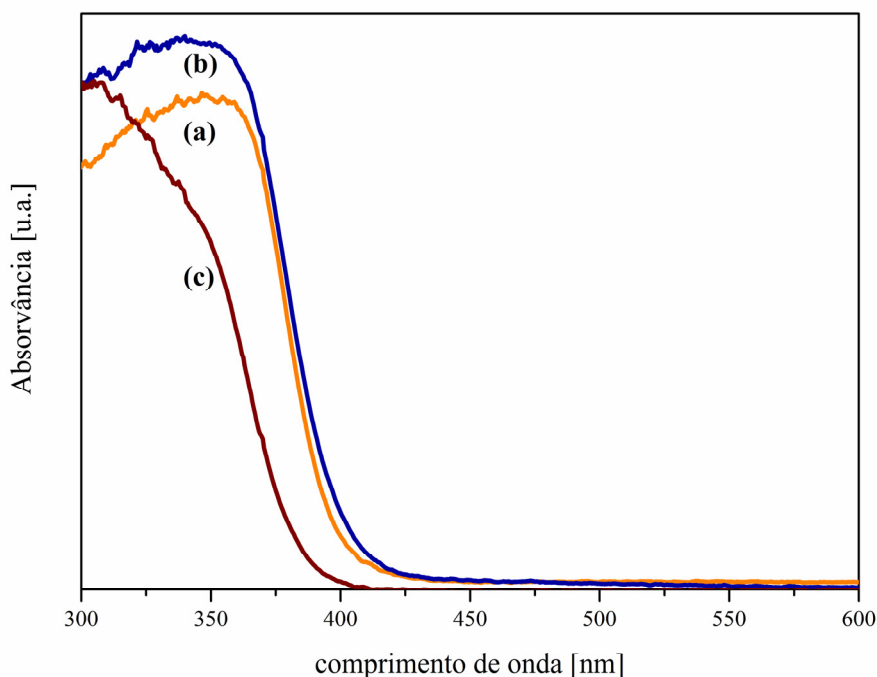


Fig. 1.11 – Espectros de reflectância difusa de (a) $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot\text{aq}$; (b) $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot\text{aq}$; (c) $(\text{TBA})_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ obtidos no decurso deste trabalho.

Uma das mais importantes técnicas na caracterização estrutural de heteropolianíons é a **espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)**. Até ao momento, foi possível observar vários núcleos (^1H , ^{11}B , ^{17}O , ^{19}F , ^{31}P , ^{51}V , ^{27}Al , ^{29}Si , ^{71}Ga , ^{89}Y , ^{93}Nb , ^{95}Mo , ^{183}W , entre outros), não só em solução como também (desde que existam condições favoráveis, no estado sólido ^[24, 25, 67]. As propriedades de alguns destes núcleos estão indicadas na Tab. 1.3:

Tab. 1.3 – Alguns núcleos utilizados nos estudos de RMN de polioxometalatos ^[24]

Núcleo	%Abundância	Spin
^1H	99.98	$1/2$
^{17}O	0.04	$5/2$
^{29}Si	4.67	$1/2$
^{31}P	100	$1/2$
^{95}Mo	15.78	$5/2$
^{183}W	14.28	$1/2$

No que diz respeito aos aniões Keggin, foram efectuados estudos em solução para os compostos XM_{12} , para os derivados monolacunares, de fórmula $[\text{XM}_{11}\text{O}_{39}]^{n-}$, e para os metalo-substituídos, de fórmula $[\text{XM}_{11}\text{M}'\text{O}_{39}]^{m-}$. Dos núcleos dos metais adenda destes aniões – ^{51}V , ^{93}Nb , ^{95}Mo , ^{183}W – o mais estudado é o ^{183}W ^[24, 68, 69, 70, 71, 72].

Um anião Keggin α -[XW₁₂O₄₀]⁽⁸⁻ⁿ⁾, em que n é a carga do heteroátomo, apresenta uma simetria T_d e, como tal, tem os seus 12 átomos de tungsténio no mesmo ambiente químico e magnético. Como tal, o seu espectro de ¹⁸³W vai apresentar uma banda estreita e com uma largura a meia altura inferior a 1 Hz^[68, 69]; a única excepção é o [PW₁₂O₄₀]³⁻, cuja banda se divide num duplete estreito, devido ao acoplamento entre os núcleos ³¹P e o ¹⁸³W. Os desvios químicos variam com o átomo central, o que demonstra a sensibilidade do núcleo ¹⁸³W com o heteroátomo da estrutura. Na série XW₁₂, X = P, Si, H₂²⁺, o comprimento médio das ligações W-O-W diminui, o que leva a um aumento da constante de protecção do átomo considerado, pelo que o desvio químico δ se desloca para valores mais elevados^[73].

Já os estudos de RMN de ⁹⁵Mo de polioxometalatos não são tão abundantes como os de ¹⁸³W NMR, sendo que a maior parte dos estudos de RMN de ⁹⁵Mo que se conhecem são de isopolianíões^[24, 72]. No que refere a estruturas Keggin, são conhecidos valores dos desvios químicos para os compostos [PMo₁₂O₄₀]³⁻^[72] e para o γ -[PW₁₀Mo₂S₂O₃₈]⁵⁻, com M = Mo, W^[74].

No que diz respeito aos estudos de RMN de núcleos de heteroátomos (²⁹Si, ³¹P, ²⁷Al), o que mais tem atraído as atenções é o de ³¹P. Genericamente, os aniões do tipo [XW₁₂O₄₀]ⁿ⁻ apresentam um único pico. Também de um modo geral, o pico correspondente ao núcleo do heteroátomo dos compostos do tipo XMo₁₂ apresenta-se deslocado para campo mais baixo, quando comparados com os compostos correspondentes XW₁₂ obtidos nas mesmas condições. Tal pode ser explicado em termos de variação da densidade electrónica à volta do heteroátomo^[24, 74, 75].

Olhando para a estrutura de um heteropolianião (Fig. 1.8), observamos que os átomos de oxigénios O_a, ao rodear o heteroátomo, serão os que exercerão uma maior influência sobre a sua densidade electrónica. Por outro lado, e de acordo com os espectros de IV (Tab. 1.2), a frequência da vibração ν_{as} (X-O_a) diminui no sentido XW₁₂ > XMo₁₂, o que é coerente com o exposto. No entanto, esta diminuição da vibração ν_{as} (X-O_a) tem que ser compensada com o aumento da vibração ν_{as} (M-O_a), o que veio a ser demonstrado tanto experimentalmente, através da espectroscopia de Raman (já que esta vibração é invisível ao IV), como teoricamente^[28, 59, 60, 61].

Quanto à espectroscopia de RMN no estado sólido, o primeiro estudo a aplicar esta técnica foi conduzido por Oldfield *et al.* em 1986^[76]. Estes autores apresentaram dados obtidos por RMN-MAS de ¹⁸³W de uma série de tungstatos, entre os quais o H₃PW₁₂O₄₀. Entretanto, têm vindo a aparecer cada vez mais estudos de RMN no estado sólido, sendo que dos heteropolianíões do tipo XM₁₂, o mais estudado é sem dúvida o PW₁₂, conhecendo-se estudos de ¹H, ¹⁷O, ³¹P^[77, 78, 79]. Conhecem-se ainda estudos de RMN ¹¹B para os aniões de Keggin, monolacunar e substituídos. O primeiro trabalho a debruçar-se sobre esta família de compostos estudou os sais de K de BW₁₂, BW₁₁ e do BW₁₁Co^[80], tendo o outro estudo versado borotungstatos substituídos com lantanídeos^[81].

2.1.6. Aplicações de Polioxometalatos

O interesse na utilização de polioxometalatos está a crescer, havendo cada vez mais áreas onde este tipo de compostos encontra aplicações. Tal, deve-se não só à facilidade com que são preparados, a partir de reagentes comuns e relativamente baratos, como também por se encontrarem bem caracterizados. Por outro lado, estes compostos apresentam uma versatilidade surpreendente pois, através de métodos de síntese apropriados, consegue-se,

- i) incorporar mais de 50 elementos como heteroátomos;
- ii) substituir os iões adenda d^0 W^{VI} e Mo^{VI} por outros iões d^0 de metais de transição, outros iões metálicos com electrões nas orbitais d , grupos organometálicos ou grupos orgânicos;
- iii) obter compostos com um grande número de contra-iões, tanto orgânicos como inorgânicos

sendo que, dependendo da constituição do composto em si, ele irá apresentar propriedades diferentes, ao nível da reactividade, estabilidade, solubilidade, propriedades ópticas, entre outros [25, 27, 82, 83].

Em termos históricos, uma das primeiras aplicações dos POMs foi em química analítica [24], área onde ainda hoje continuam a ter aplicação, não só na determinação de P, Si e As, como também como sensores de gases (como por exemplo o CO) [84]. Desde então, estes materiais têm vindo a afirmar-se em áreas tão díspares como a catálise, a medicina e a utilização como materiais electrónicos. Conhecem-se ainda utilizações como [25, 82, 83, 85, 86, 87].

- i) revestimentos de superfícies metálicas, resistentes à corrosão;
- ii) tratamento de soluções radioactivas;
- iii) pigmentos para tintas.

Na medicina, estes compostos encontraram aplicabilidade como agentes contrastantes de estruturas celulares (casos dos heteropoliácidos $H_3PMo_{12}O_{40}$ e do $H_3PW_{12}O_{40}$) e também como agentes biocidas, podendo ser utilizados no tratamento de infecções causadas por organismos víricos, em especial no tratamento de infecções provocadas pelo HIV (vírus da imonodeficiência adquirida) [25, 87, 88, 89], de vários vírus respiratórios [25, 87, 88, 90] do herpes simplex (tipos 1 e 2) [25, 87, 88, 91]. Podem ainda ser utilizados para tratamento de infecções bacteriológicas de organismos resistentes a outros fármacos, nomeadamente o *Staphylococcus aureus* [92, 93] e a *Helicobacter pylori* [94].

Também recentemente, tem vindo a ser investigado a interacção de polioxometalatos com outras estruturas biológicas, cujo desenvolvimento anormal é responsável por várias doenças. Dentro deste campo, podemos citar os estudos efectuados sobre a utilização de POMs na detecção de priões (proteínas responsáveis pela doença de Creutzfeldt-Jakob) [95, 96, 97, 98] e no tratamento de cancro, onde várias estruturas derivadas do anião de Keggin têm apresentado resultados promissores *in vitro* [87, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106].

No entanto, e apesar de toda a pesquisa que tem vindo a ser desenvolvida nesta área, devido sobretudo às possibilidades de substituição de átomos adenda e derivatização

orgânica, estes compostos apresentam como grande desvantagem o facto de não serem moléculas orgânicas e de terem um elevado peso molecular, ao contrário das moléculas actualmente utilizadas nestes tipos de tratamento. Contudo, a facilidade de produção destes compostos – quando comparados com os seus análogos orgânicos – pode ainda vir a ter um impacto positivo nesta área.

O uso dos POMs como catalisadores começou há aproximadamente 25 anos quando se verificou que os heteropoliácidos com a estrutura de Keggin, $H_x[XM_{12}O_{40}]$, onde $X = P, Si$ e também B, As e Ge e $M = W$ ou Mo , são ácidos de Brønsted bastante fortes, com valores de pK_a menores dos que os do ácido sulfúrico^[107, 108, 109]. Hoje em dia, uma das aplicações mais importantes e promissora dos POMs reside na catálise, tanto como catalizadores, como precursores de catalizadores. As razões deste interesse incluem^[110].

- i) estes compostos são um tipo de ligando completamente inorgânico robusto;
- ii) um tipo de ligando que é resistente à oxidação, quando não inerte;
- iii) estão disponíveis numa grande variedade de complexos possíveis;
- iv) são agregados finitos, facilmente modificáveis e caracterizáveis a nível molecular;
- v) apresentam propriedades que vão dos ácidos fortes (como por exemplo o $H_4SiW_{12}O_{40}$ até às suas bases conjugadas com fraca coordenação $[(SiW_{12}O_{40})]^{4-}$, a bases fortes – $(BuN_4)_7SiW_9Nb_3O_{40}$ – até aos seus componentes polioxoaniónicos fortemente coordenáveis – $[SiW_9Nb_3O_{40}]^{7-}$;
- vi) apenas se conhecem uma pequena fracção de todos os compostos possíveis de serem desenhados, caracterizados e então, explorados em catálise.

A reforçar este último ponto está o facto de de cerca de 600 publicações e 120 patentes sobre aplicações de polioxometalatos, entre 80-85% delas ser sobre catálise e que a maioria destes artigos se debruçar apenas sobre o anião Keggin^[82]. Não é, por isso, de estranhar que estes compostos estejam envolvidos em diversos tipos de catálise, nomeadamente em catálise ácida^[108], fotocatálise^[111, 112, 113] e catálise oxidativa, nas suas vertentes homogéneas e heterogéneas^[27, 107, 109, 114].

Finalmente, resta referir as aplicações destes compostos na área da ciência de materiais. De um modo geral, estes compostos são utilizados para a produção de novos materiais com propriedades magnéticas^[115], foto e/ou electrocrómicas^[86, 116], materiais com propriedades luminescentes^[49] ou com propriedades de óptica não linear^[43]. Tal é conseguido pela associação dos POMs a entidades que possam potenciar estas propriedades – como sejam o caso de iões lantanídeos para a luminescência – ou a sua associação a moléculas orgânicas específicas, ou ainda aproveitando as suas propriedades naturais, e fazendo a sua deposição em superfícies como a sílica, o ITO (substrato composto por óxido de índio e estanho) ou mesmo em substratos poliméricos.

2.2. Ureia

Apesar de ser uma molécula pequena, a ureia, de fórmula H_2NCONH_2 , tem sido uma molécula bastante pesquisada, devido à sua aplicabilidade em vários campos da ciência, desde a biologia e a farmácia até à química de materiais^[117].

Sendo uma base fraca (o que leva a que facilmente forme sais com ácidos) e tendo facilidade em formar complexos com vários metais – devido aos seus três sítios de coordenação (um oxigénio e dois azotos)^[118] –, a ureia foi uma das primeiras moléculas que chamou a nossa atenção. Acresce a isto, a sua elevada transparência óptica – até comprimentos de onda da ordem dos 200 nm^[119] –, e o facto de ser um dos padrões utilizados em medições de óptica não linear, e está encontrado a primeira molécula para o trabalho a desenvolver.

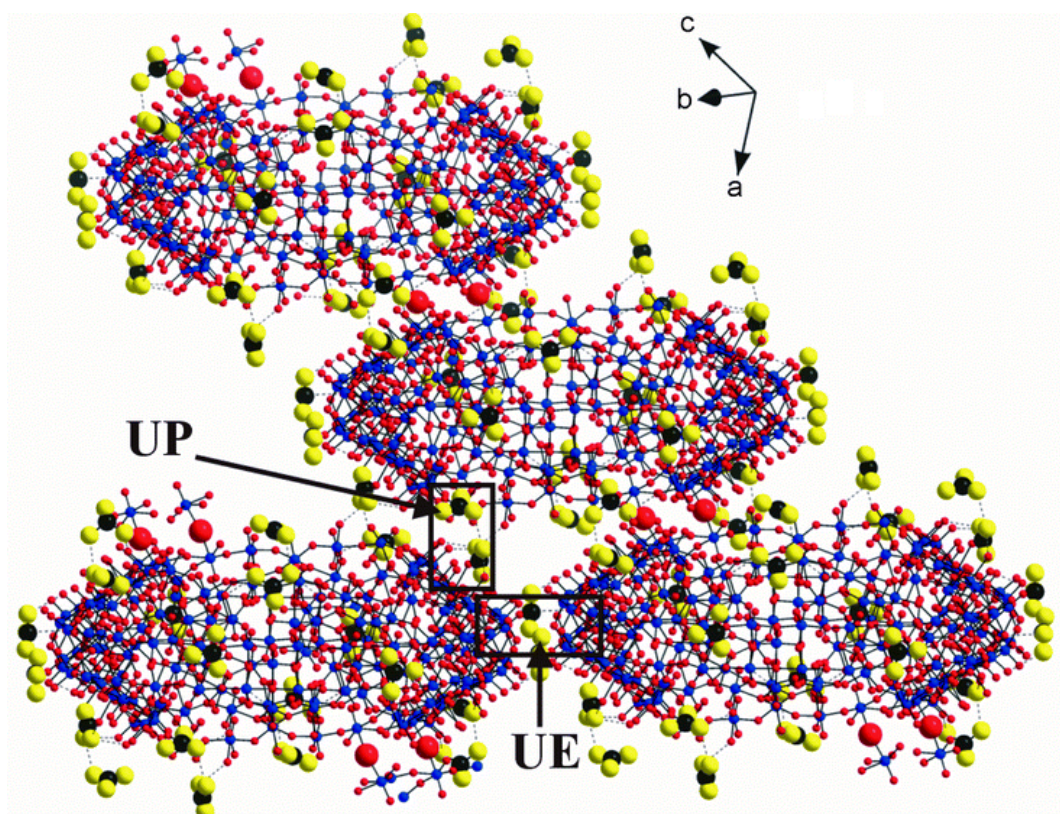


Fig. 1.12 – Representação das quatro unidades $\{\text{Mo}_{154}\}$ ligados por moléculas de ureia. Neste composto, podem-se encontrar dois tipos de moléculas de ureia protonadas (um equatorial, EU, e outro polar, UP). Código de cores: Mo: azul; O: vermelho; C: preto; N e O (ureia): amarelo. Os átomos das unidades de ureia foram aumentados para a visualização resultar mais fácil.^[45]

No que diz respeito a complexos que contenham a ureia e os POMs, ainda não se conhece muita coisa. Em 2001, foi descrita a síntese e caracterização do composto $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]_3\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ^[44]; dois anos depois, em 2003, é publicada por Müller *et al.*^[45], a síntese de $\{(\text{NH}_3\text{CONH}_2)_{14}[\text{Mo}^{\text{VI}}_{126}\text{Mo}^{\text{V}}_{28}\text{O}_{462}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{68}]\}_{\infty} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $x \approx 350$ (Fig. 1.12). Para além da síntese destes materiais, Misono *et al.*^[120] anunciaram a utilização da

ureia para produzir nanocristalitos de $(\text{NH}_4)_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$, em que o catião NH_4^+ é obtido por hidrólise da ureia a 373 K.

Finalmente, conhecem-se dois compostos obtidos por associação dos POMs $[\text{PM}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ com um derivado da ureia, a tetrametilureia ^[66, 121].

2.3. Aminoácidos

Os 20 aminoácidos (AA) naturais, com a sua variedade de cadeias laterais representam uma classe de compostos atractiva em termos de combinação com os POMs e que pode levar ao desenvolvimento de compostos com propriedades interessantes. Entre as principais vantagens da utilização deste tipo de compostos, podemos citar:

- a sua quiralidade;
- o possuírem dois ou mais grupos por onde podem estabelecer ligações;
- a sua capacidade de dissolução em água;
- o estarem comercialmente disponíveis.

De entre os 20 aminoácidos naturais, a escolha recaiu sobre a *S*-Arginina (Arg), a *S*-Histidina (His) e o *S*-Tryptofano (Trp). A Arg, é o mais básico de todos os 20 AA naturais, apresentando um $\text{pI} = 10.79$. Também com um ponto isoelétrico bastante elevado ($\text{pI} = 7.64$), a His – ao possuir uma cadeia lateral aromática – permite-nos avaliar a influência deste tipo de cadeia na preparação de novos materiais com POMs. Finalmente, foi escolhido o Trp, pois este também tem um grupo” aromático, apresentando, no entanto, uma afinidade protónica mais baixa que nos restantes casos ($\text{pI} = 5.88$) ^[122]. A Fig. 1.13 apresenta as fórmulas de estrutura dos AA em questão:

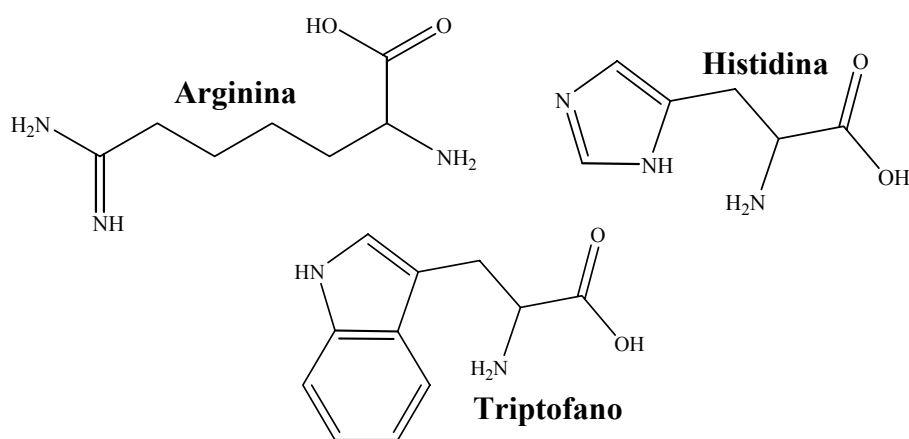


Fig. 1.13 – Fórmulas de estrutura dos aminoácidos arginina, histidina e triptofano.

Em termos de compostos em que as unidades dos heteropolianíões e os aminoácidos apareçam associadas, ainda há muito terreno para desbravar. De todos os compostos até hoje divulgados, podemos dividi-los em duas grandes classes ^[123]:

- i) a dos compostos obtidos por funcionalização dos POMs com AAs, em que os heteropolianíões estão covalentemente ligados aos AAs;
- ii) compostos em que existe apenas uma interacção electrostática entre as duas unidades ou em que a interacção entre estas duas unidades se deve a pontes de hidrogénio.

Assim, e no que diz respeito a POMs covalentemente ligados a aminoácidos, conhecem-se os seguintes compostos: $[V_6O_{12}(OH)_3(O_2CCH_2CH_2NH_3)_3(SO_4)]^+$ ^[124], $[Mo_8O_{26}(S-LysH_2)_2]^{2-}$ ^[125], $[HMo_6VO_{22}(NH_3CH_2COO)_3]^{2-}$ ^[126] e $[Mo_{154}O_{462}H_{14}(H_2O)_{48}-(HO_2C-(NH_3^+)HC-CH_2-S-S-CH_2-CH(NH_3^+)-COO^-)_{11}]^{3-}$ ^[127]. Mais recentemente, Kortz *et al.* divulgou um conjunto de compostos contendo heteropolimolibdatos e os AA glicina (Gly), β -alanina, ácido 4-aminobutírico, *S*-alanina e *S*-lisina ^[128, 129]. A Fig. 1.14 apresenta um exemplo deste último caso. Nenhum destes compostos tem aniões de Keggin ou relacionados.

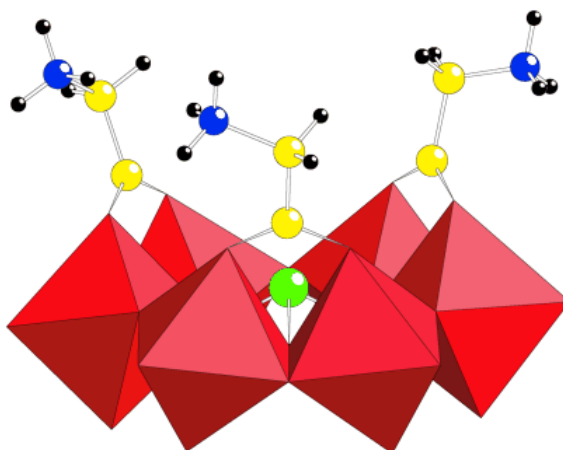


Fig. 1.14 – Representação do composto $[Se^{IV}Mo_6O_{21}(O_2CCH_2NH_3)_3]^{2-}$. Os octaedros MoO_6 estão representados a vermelho e as bolas representam o selénio (verde), carbono (amarelo), azoto (azul) e hidrogénio (preto) ^[128].

De referir ainda, a existência do composto $K_6[\{Cu(\beta-Ala)_2(H_2O)_2\}_2-\{Cu_4(H_2O)_2(AsW_9O_{34})_2\}_2] \cdot 17H_2O$ em que a β -alanina se ligou a um ião de Cu^{2+} , para formar o catião $[\{Cu(\beta-Ala)_2(H_2O)_2\}_2]^{2+}$ que depois se vai ligar covalentemente ao anião $\{Cu_4(H_2O)_2-(AsW_9O_{34})_2\}_2^{2-}$ ^[130].

Foi ainda estudada por Pope *et al.* a interacção de aminoácidos com heteropolitungstatos de fórmula $[Ce^{III}(\alpha_1-P_2W_{17}O_{61})(H_2O)_x]^{7-}$, em que os autores propunham a coordenação do aminoácido ao centro de cério através do grupo carboxilato e ligações de hidrogénio entre o grupo amino e o POM ^[131].

Já no segundo caso, assiste-se à formação de uma rede de ligações de hidrogénio entre o grupo amino, o POM e, em alguns casos, as moléculas de hidratação. Mais uma

vez, a literatura não se revela abundante em compostos deste género. No que diz respeito aos aniões de Keggin, foram publicados trabalhos envolvendo os heteropoliácidos de fórmula $H_n[XMo_{12}O_{40}]$ ($X = P$, $n = 3$; $X = Si, Ge$, $n = 4$) e os AAs Gly^[46], tirosina^[23] e ornitina^[47]. São ainda conhecidos compostos com os derivados trilacunares do anião Keggin e os AAs isoleucina, Gly, His, e lisina^[132]. Para além desta família de aniões, foram preparados compostos a partir de unidades de Gly e os heteropolianiões $[CrMo_6O_{24}H_6]^{3-}$ ^[133] e $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$ ^[134] e ainda por associação da lisina com o heteropolianião $[P_2Mo_{18}O_{62}]^{8-}$ ^[135].

Existem também alguns estudos relativos a POMs ligados a agregados de 2 ou 3 AA, normalmente de Gly. Estes compostos foram obtidos através da associação dos oligopéptidos de Gly com oxovanadatos^[136, 137], oxomolibdatos^[138] e com o anião de Keggin PMo_{12} ^[139].

Foram ainda encontradas referências a compostos POM-AA depositados sobre partículas de Au, e preparados a partir dos polioxoácidos $H_3[PM_{12}O_{40}]$ ($M = W, Mo$) e os AA *S*-lisina e *S*-cisteína^[123, 140]. Em ambos os casos, as moléculas de AA encontram-se depositadas sobre partículas de Au, unindo-se ao heteropolianião através de uma interacção colômbica. A Fig. 1.15 ilustra o processo para o caso PMo_{12}/S -cisteína:

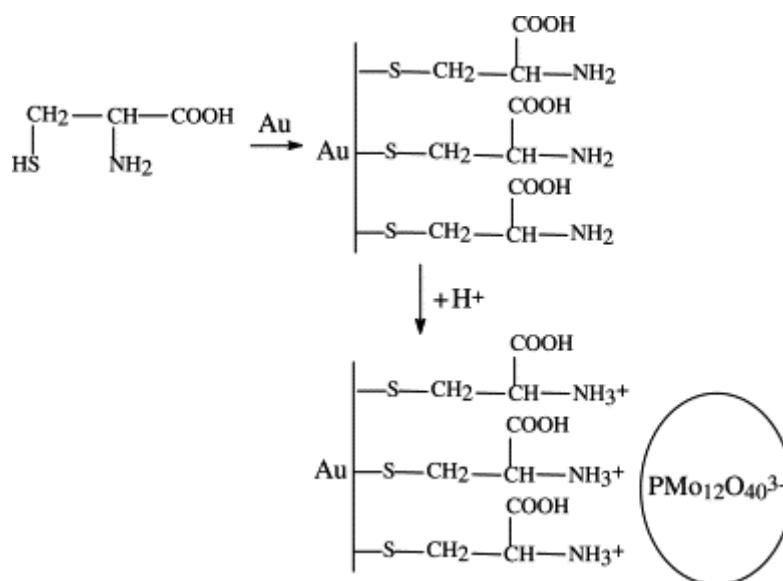


Fig. 1.15 – Formação do filme PMo_{12} -S-Cys/ Au [140]

Mais recentemente, foi divulgada a síntese de híbridos orgânico-inorgânicos obtidos a partir da reação de POMs metalo-substituídos com catiões derivados do *S*-leucinato de metilo e do *S*-aspartato de dimetilo^[141] com possível utilização em catálise. Embora a autora apresentasse a caracterização espectroscópica, nenhum dado estrutural foi fornecido.

Por último, Hill *et al.*^[142] apresentou nos anos 90 a síntese de vários compostos contendo os AA arginina, histidina e lisina e os heteropolianiões $[XW_{12}O_{40}]^{n-}$ ($X = Si$, $n =$

4; $X = B$, $n = 5$), $[PTi_2W_{10}O_{40}]^{7-}$ e $[Si_2W_{18}Nb_6O_{72}]^{8-}$, mas os autores não apresentam nenhuma caracterização estrutural, limitando-se a descrever a sua actividade anti-vírica.

2.4. 2-amino-5-nitropiridina e 2-(2-aminoetilamino)-5-nitropiridina

A completar o grupo de moléculas a associar aos HPAs, escolheu-se dois derivados de piridina: a 2-amino-5-nitropiridina (2A5NP) e a 2-(2-aminoetilamino)-5-nitropiridina (2AEA5NP). Ambas as moléculas são apresentadas na Fig. 1.16.

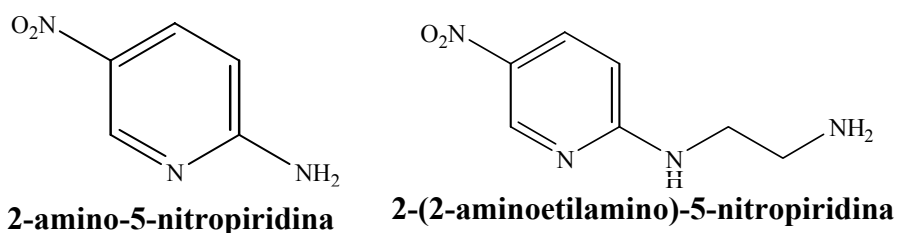


Fig. 1.16 – Estrutura da 2-amino-5-nitropiridina e da 2-(2-aminoetilamino)-5-nitropiridina

A 2A5NP é um cromóforo aromático orgânico conhecido pelas suas propriedades de óptica não linear, devido à sua grande hiperpolarizabilidade ($27.0 \cdot 10^{-30}$ seu, a $\lambda = 1.34 \mu m$)^[143]. O catião protonado desta base orgânica pode dar origem a compostos com vários tipos de aniões – orgânicos e inorgânicos –, devido à facilidade para formar ligações de hidrogénio, que lhe advém da presença do seu grupo amino e do átomo de azoto (do grupo piridínico) facilmente protonável e que serve como uma âncora para os contra-íões^[144, 145, 146, 147].

A associação da 2A5NP com alguns aniões específicos, tais como os ácidos acetofosfórico, *n*-cloroacético e fosfórico, deu origem a compostos com melhor estabilidade térmica e resistência mecânica, que são factores importantes a ter em conta na produção de materiais ópticos^[145-147]. A combinação deste cromóforo com os heteropolianiões pode assim, resultar em materiais com propriedades ópticas extremamente interessantes.

Quanto à 2AEA5NP, o interesse advém desta molécula possuir mais um grupo amino, ou seja, mais um ponto a partir do qual se pode estabelecer ligações de hidrogénio.

3. Bibliografia

¹ R. Morrison; R. Boyd, *Química Orgânica*, 13^a ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1996;

-
- ² R.P. Rastogi; P.S. Bassi; S.L. Chadha, "Mechanism of the reaction between hydrocarbons and picric acid in the solid state", *J. Phys. Chem.*, 67 (1963) 2569 – 2573;
- ³ R. P. Rastogi; N. B. Singh, "Solid-state reactions between picric acid and naphthols", *J. Phys. Chem.*, 70 (1966) 3315 – 3324;
- ⁴ R. P. Rastogi and N. B. Singh, "Solid-state reactivity of picric acid and substituted hydrocarbons" *J. Phys. Chem.* 72 (1968) 4446 – 4449;
- ⁵ D.Y. Curtin; I.C. Paul, "Thermally induced organic reactions in the solid state" *Acc. Chem. Res.*, 6 (1973) 217 – 225;
- ⁶ A.O. Patil; D.Y. Curtin; I.C. Paul, "Solid-state formation of quinhydrones from their components. Use of solid-solid reactions to prepare compounds not accessible from solution" *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 348 - 353
- ⁷ M.C. Etter, "Hydrogen bonds as design elements in organic chemistry" *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 4601 – 4610;
- ⁸ M.C. Etter; S.M. Reutzel; C.G. Choo, "Self-organization of adenine and thymine in the solid state", *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 4411 – 4412;
- ⁹ W.H. Ojala; M.C. Etter, "Polymorphism in anthranilic acid: a reexamination of the phase transitions", *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 10228 – 10293;
- ¹⁰ G. Rothenberg; A.P. Downie; C.L. Raston; J.L. Scott, "Understanding solid/solid organic reactions", *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 8701 – 8708;
- ¹¹ K. Tanaka; F. Toda, "Solvent-free organic synthesis", *Chem. Rev.* 100 (2000) 1025 – 1074;
- ¹² G. Kaupp, "Solid-state molecular syntheses: complete reactions without auxiliaries based on the new solid-state mechanism", *Cryst. Eng. Comm.*, 5 (2003) 117 – 133;
- ¹³ Y.A. Kim; T. Hayashi; Y. Fukai; M. Endo; T. Yanagisawa; M.S. Dresselhaus, "Effect of ball milling on morphology of cup-stacked carbon nanotubes" *Chem. Phys. Lett.*, 355 (2002) 279 – 284;
- ¹⁴ K. Wiczorek-Ciurowa; K. Gamrat; K. Fela, "Chemical reactions during high-energy ball milling of the $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3\text{--Al}^0$ system" *Solid State Ionics*, 164 (2003) 193 – 198;
- ¹⁵ J.M. Cairney; S.G. Harris; L.W. Ma; P.R. Munroe; E.D. Doyle, "Characterisation of TiN and TiAlN thin films deposited on ground surfaces using focused ion beam miling", *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 3569 - 3575;
- ¹⁶ M. Tsuchimoto; G. Hoshina; N. Yoshioka; H. Inoue; K. Nakajima; M. Kamishima; M. Kojima; S. Ohba, "Mechanochemical reaction of polymeric oxovanadium(IV) complexes with Schiff base ligands derived from 5-nitrosalicylaldehyde and diamines", *J. Sol. State Chem.* 153 (2000) 9 – 15;
- ¹⁷ P.J. Nichols; C.L. Raston; J.W. Steed, "Engineering of porous π -stacked solids using mechanochemistry", *Chem. Comm.* (2001) 1062 – 1063;
- ¹⁸ A. Orita; L. Jiang; T. Nakano; N. Ma; J. Otera, "Solventless reaction dramatically accelerates supramolecular self-assembly", *Chem Comm.* (2002) 1362 – 1363;
- ¹⁹ D. Braga; F. Grepioni, Making crystals from crystals: a green route to crystal engineering and polymorphism", *Chem. Comm.* (2005) 3635 – 3645;
- ²⁰ A. Pichon; A. Lazuen-Garay; S.L. James, "Solvent-free synthesis of a microporous metal-organic framework" *Cryst. Eng. Comm.* 8 (2006) 211 – 214;
- ²¹ W. You; E. Wang; Y. Xu; Y. Li; L. Xu; C. Hu, "An Alkali Metal-Crown Ether Complex Supported by a Keggin Anion through the Three Terminal Oxygen Atoms in
-

- a Single M_3O_{13} Triplet: Synthesis and Characterization of $[\{Na(dibenzo-18-crown-6)(MeCN)\}_3\{PMo_{12}O_{40}\}]$ ”, *Inorg. Chem.* 40 (2000) 5468 – 5471;
- 22 X. Wang; Z. Kang; E. Wang; C. Hu, “Preparation, electrochemical property and application in chemically bulk-modified electrode of a hybrid inorganic–organic silicomolybdate nanoparticles”, *Materials Letters* 56 (2002) 393 – 396;
- 23 R.-Y. Wang; D.-Z. Jia; L. Zhang ; L. Liu; Z.-P. Guo; B.-Q. Li; J.-X. Wang, “Rapid Synthesis of Amino Acid Polyoxometalate Nanotubes by One-Step Solid-State Chemical Reaction at Room Temperature”, *Adv. Funct. Mat.* 16 (2006) 687 – 692;
- 24 M.T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer Verlag, Berlin, 1983;
- 25 M.T. Pope; A. Müller, *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity*, Kluwer Acad. Publishers, Dordrecht, 1994;
- 26 L.C.W. Baker; D.C. Glick, “Present general status of understanding of heteropoly electrolytes and a tracing of some major highlights in the history of their elucidation”, *Chem. Rev.* 98 (1998) 3 – 49;
- 27 C.L. Hill; C.M. Prosser-McCarthy, “Homogeneous catalysis by transition metal oxygen anion clusters”, *Coord. Chem. Rev.*, 64 (1995) 407 – 455;
- 28 A.J. Bridgemann, “Density functional study of the vibrational frequencies of α -Keggin heteropolyanions”, *Chem. Phys.* 287 (2003) 55–69;
- 29 K. Yamamura; Y. Sasaki, “Crystal structure of the β -12-tungstosilicate anion”, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1973) 648 – 649;
- 30 S. Himeno; M. Takamoto; T. Ueda, “Synthesis, characterisation and voltammetric study of a β -Keggin-type $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ complex”, *J. Electroanal. Chem.*, 465 (1999) 129 – 135;
- 31 X. López, J.M. Maestre; C. Bo; J.-M. Poblet, “Electronic properties of polyoxometalates: a DFT study of α/β - $[XM_{12}O_{40}]^n$ relative stability (M = W, Mo and X a main group element)”, *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001) 9571 – 9576;
- 32 I.A. Weinstock; J.J. Cowan; E.M.G. Barbuzzi; H. Zeng; C.L. Hill, “Equilibria between α and β Isomers of Keggin Heteropolytungstates” *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 4608 – 4617;
- 33 L.C.W. Baker; J. S. Figgis, “New fundamental type of inorganic complex: hybrid between heteropoly and conventional coordination complexes. Possibilities for geometrical isomerisms in 11-, 12-, 17-, and 18-heteropoly derivatives”, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 3794 – 3797;
- 34 A. Tézé; J. Canny; L. Gurban; R. Thouvenot; G. Hervé, “Synthesis, structural characterization, and oxidation-reduction behavior of the γ -isomer of the dodecatungstosilicate anion”, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 1001 – 1005;
- 35 A. Tézé; E. Cadot; V. Béreau; G. Hervé, About the Keggin isomers: crystal structure of $[N(C_4H_9)_4]_4\gamma\text{-}[SiW_{12}O_{40}]$, the γ -isomer of the Keggin ion. Synthesis and ^{183}W NMR characterization of the mixed $\gamma\text{-}[SiMo_2W_{10}O_{40}]^n$ ($n = 4$ or 6)”, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 2001 – 2004;
- 36 A. Müller; F. Peters; M.T. Pope; D. Gatteschi, “Polyoxometalates: very large clusters – nanoscale magnets”, *Chem. Rev.* 98 (1998) 239 – 271;
- 37 X. López; J.M. Poblet, “DFT study on the five isomers of $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$: relative stabilization upon reduction” *Inorg. Chem.* 43 (2004) 6863 – 6865;
- 38 M.T. Pope, “Structural isomers of 1:12 and 2:18 heteropoly anions. Novel and unexpected chirality” *Inorg. Chem.* 15 (1976) 2008 – 2010;

- ³⁹ A. Tézé; G. Hervé, "Relationship between structures and properties of undecatungstosilicate isomers and of some derived compounds" *J. Inorg. Nucl. Chem.* 39 (1977) 2151 - 2154;
- ⁴⁰ H. Murakami; T. Kozeki; Y. Suzuki; S. Ono; H. Ohtake; N. Sarukura; E. Ishikawa; T. Yamase, "Nanocluster crystals of lacunary polyoxometalates as structure-design-flexible, inorganic nonlinear materials", *Applied Physics Letters* 79 (2001) 3564 – 3566;
- ⁴¹ Zhangang Han, Yulong Zhao, Jun Peng *, Yuhua Feng, Jinan Yin, Qun Liu, "The Electrochemical Behavior of Keggin Polyoxometalate Modified by Tricyclic, Aromatic Entity", *Electroanal.* 17 (2005) 1097 – 1112;
- ⁴² J.A.F. Gamelas; F.M. Santos; V. Félix; A.M.V. Cavaleiro; E. de Matos Gomes; M. Belsley; M. Drew, "Novel charge transfer compounds with Keggin anions and 2-amino-5-nitropyridine", *Dalton Trans.* (2006) 1197 – 1203;
- ⁴³ J.A.F. Gamelas; A.M.V. Cavaleiro; E. de Matos Gomes; M. Belsley, E. Herdtweck, "Synthesis, properties and photochromism of novel charge transfer compounds with Keggin anions and protonated 2,2'-biquinoline " *Polyhedron*, 21 (2002) 2537 – 2545;
- ⁴⁴ Z. Han; E. Wang; W. You; S. Liu; C. Hu; Y. Xing; H. Jia; Y. Lin, "Synthesis and crystal structure of a novel compound: $[H_3PMo_{12}O_{40}][CO(NH_2)_2]_3 \cdot 5 H_2O$ ", *J. Molec. Struct.* 595 (2001) 7 – 13;
- ⁴⁵ A. Müller; S. Roy; M. Schmidtman; H. Bögge, "Urea as "deus ex machina" in giant molybdenum blue type cluster synthesis: an unusual hybrid compound with perspectives for related nano, supramolecular and extended structures", *Chem. Commun.*, (2002) 2000 – 2002;
- ⁴⁶ L. Bi; E. Wang; R. Huang, "Synthesis, properties and crystal structure of a novel organic-inorganic salt of 12-silicomolybdate, $(C_2H_5NO_2)_{3.5}H_4SiMo_{12}O_{40} \cdot 8.5 H_2O$ " *J. Molec. Struct.* 569 (2001) 81 – 88;
- ⁴⁷ J. Li; Y. Qi; J. Li; H. Wang; X. Wu; L. Duan; E. Wang, "Heteropolymolybdate–amino acid complexes: synthesis, characterization and biological activity", *J. Coord. Chem.* 57 (2004) 1309 – 1319;
- ⁴⁸ I.C.M.S. Santos; S.L.H. Rebelo; M.S.S. Balula; R.R.L. Martins; M.M.M.S. Pereira; M.M.Q. Simões; M.G.P.M.S. Neves; J.A.S. Cavaleiro; A.M.V. Cavaleiro, "Association of Keggin-type anions with cationic meso-substituted porphyrins: synthesis, characterization and oxidative catalytic studies" *J. Mol. Catal., A: Chem.* 231 (2005) 35 – 45;
- ⁴⁹ F.L. Sousa, "Novos Sistemas Luminescentes de Polioxometalatos contendo Lantanídeos", Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, 2000, Aveiro;
- ⁵⁰ L. Plault ; A. Hauseler; S. Nlate; D. Astruc; J. Ruiz; S. Gatard; R. Neumann, "Synthesis of Dendritic Polyoxometalate Complexes Assembled by Ionic Bonding and Their Function as Recoverable and Reusable Oxidation Catalysts", *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 2924 – 2928;
- ⁵¹ J.R. Morgan; M.J. Cloninger, "Synthesis of carbohydrate-linked poly(polyoxometalate) poly(amido)amine dendrimers", *J. Pol. Sci. A: Pol. Chem.* 43 (2005) 3059 – 3066;
- ⁵² M. Misono, "Unique acid catalysis of heteropoly compounds (heteropolyoxometalates) in the solid state", *Chem. Comm.* (2001) 1141 – 1153;
- ⁵³ A. Bielanski; J. Datka; B. Gil; A. Małeczka-Lubńska; A. Micek-Ilnicka, "FTIR study of hydration of dodecatungstosilicic acid", *Cat. Lett.* 57 (1999) 61 – 64;

- ⁵⁴ H. Ratajczak; A.J. Barnes; A. Bielański; H.D. Lutz; A. Müller; M.T. Pope, "Vibrational spectroscopy of heteropolyacids", in *Polyoxometalate Chemistry: From Topology via Self-Assembly to Applications*, M.T. Pope; A. Müller (eds.), Kluwer Academic Pub., Dordrecht, 2001, pp. 101 - 116;
- ⁵⁵ V. Sasa; M. Stănescu; A. Popa, "Studies on the non-isothermal decomposition of $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ", *J. Therm. Anal. Cal.*, 56 (1999) 569 – 578;
- ⁵⁶ W. Qingyin; C. Lei; F. Wenqi, "Progress of the research on the thermostability of heteropoly compounds", *Chem. J. Internet* 6 (2004) 16 (<http://www.chemistrymag.org/cji/2004/063016re.htm>);
- ⁵⁷ L.E. Briand; H.J. Thomas; G.T. Baronetti, "Thermal stability and catalytic activity of Wells-Dawson tungsten heteropoly salts", *Appl. Catal. A - General*, 201 (2000) 191 – 202;
- ⁵⁸ G.M. Maksimov, "Advances in the synthesis of polyoxometalates and in the study of heteropolyacids", *Russ. Chem. Rev.* 64 (1995) 445 – 461;
- ⁵⁹ C. Rocchioli-Deltcheff; M. Fournier; R. Franck; R. Thouvenot, "Vibrational investigations of polyoxometalates. 2. Evidence for anion-anion interactions in molybdenum(VI) and tungsten(VI) compounds related to the Keggin structure", *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 207 – 216;
- ⁶⁰ R. Thouvenot; M. Fournier; R. Franck; C. Rocchioli-Deltcheff, "Vibrational investigations of polyoxometalates. 3. Isomerism in Mo(VI) and W(VI) compounds related to the Keggin structure", *Inorg. Chem.* 23 (1984) 598 – 605;
- ⁶¹ C. Rocchioli-Deltcheff; R. Thouvenot; R. Franck, "Spectres i.r. et Raman d'hétéropolyanions $\alpha - \text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$ de structure de type Keggin ($X = \text{B}^{\text{III}}, \text{Si}^{\text{IV}}, \text{Ge}^{\text{IV}}, \text{P}^{\text{V}}, \text{As}^{\text{V}}$ et $M = \text{W}^{\text{VI}}$ et Mo^{VI})", *Spectrochim. Acta, Part A* 32 (1976) 587 – 597;
- ⁶² C. Pazé; S. Bordiga; A. Zecchina, "H₂O interaction with solid $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$: an ir study", *Langmuir* 16 (2000) 8139 – 8144;
- ⁶³ H. So; M.T. Pope, "Origin of some charge-transfer spectra. Oxo compounds of vanadium, molybdenum, tungsten, and niobium including heteropoly anions and heteropoly blues" *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 1441 – 1443;
- ⁶⁴ K. Nomiya; Y. Sugie; K. Amimoto; M. Miwa, "Charge-transfer absorption spectra of some tungsten(VI) and molybdenum(VI) polyoxoanions", *Polyhedron*, 6 (1987) 519 – 524;
- ⁶⁵ C.L. Hill; D.A. Bouchard, "Catalytic photochemical dehydrogenation of organic substrates by polyoxometalates", *J. Am. Chem. Soc.* 107(1985) 5148 – 5157;
- ⁶⁶ C.L. Hill; D.A. Bouchard; M. Kadkhodayan; M. Williamson; J.A. Schmidt; E.F. Hilinski, "Catalytic photochemical oxidation of organic substrates by polyoxometalates. Picosecond spectroscopy, photochemistry, and structural properties of charge-transfer complexes between heteropolytungstic acids and dipolar organic compounds", *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 5471 – 5479;
- ⁶⁷ L.P. Kazansky, "Physical methods in studying polyoxometalates: extended Hückel molecular orbital calculations and spectroscopic properties", em *Polyoxometalate Molecular Science*, J.J. Borás-Almenar; E. Coronado; A. Müller; M. Pope (eds.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2003, pp. 175 – 210;
- ⁶⁸ R. Acerete, C. F. Hammer e L. C. W. Baker, "Direct tungsten-183 nuclear magnetic resonance: a powerful new structural tool for heteropoly- and isopolytungstate chemistry", *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 267 – 269;

- ⁶⁹ R. Acerete, C. F. Hammer e L. C. W. Baker, “Tungsten-183 NMR of heteropoly and isopolytungstates. Explanations of chemical shifts and band assignments and theoretical considerations” *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5384 – 5390;
- ⁷⁰ M. Sveshnikov e M. T. Pope, “Assignment of multiline tungsten-183 NMR spectra of diamagnetic polyoxotungstates from intensity patterns” *Inorg. Chem.* 39 (2000) 591 – 594
- ⁷¹ Y.-G. Chen; J. Gong; L.-Y. Qu, “Tungsten-183 nuclear magnetic resonance spectroscopy in the study of polyoxometalates”, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 245 – 260;
- ⁷² L.P. Kazansky; T. Yamase, “Electronic Population on Tungsten, Molybdenum, and Vanadium Atoms and ¹⁸³W, ⁹⁵Mo, and ⁵¹V NMR in Polyoxometalates”, *J. Phys. Chem. A.* 108 (2004) 6437 – 6448;
- ⁷³ L.P. Kazansky, “¹⁸³W NMR of polyoxotungstates. Correlation of chemical shifts and ²J_{w-w} couplings with local geometry”, *Chem. Phys. Lett.* 223 (1994) 289 – 296;
- ⁷⁴ E. Cadot; V. Béreau; F. Sécheresse, « Sulfur in Keggin heteropolyanions. Syntheses and multinuclear NMR characterizations (³¹P, ¹⁸³W and ⁹⁵Mo) of γ -[PW₁₀M₂S₂O₃₈]⁵⁻ (M = Mo, W)”, *Inorg. Chim. Acta* 252 (1996) 101 – 106;
- ⁷⁵ M. Kozik; C.F. Hammer; L.C.W. Baker, “NMR of ³¹P heteroatoms in paramagnetic one-electron heteropoly blues. Rates of intra- and intercomplex electron transfers. Factors affecting line widths”, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7627 – 7630;
- ⁷⁶ C.T.G. Knight; G.L. Turner; R.J. Kirkpatrick; E. Oldfield, “Solid-state tungsten-183 nuclear magnetic resonance spectroscopy”, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7426 – 7427;
- ⁷⁷ S. Uchida; K. Inumaru; M. Misono, “States and Dynamic Behavior of Protons and Water Molecules in H₃PW₁₂O₄₀ Pseudoliquid Phase Analyzed by Solid-State MAS NMR” *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 8108 – 8115;
- ⁷⁸ S.F. Dec; A.M. Herring, “Structure and dynamics of disodium hydrogen 12-tungstophosphoric acid”, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 12339 – 12351;
- ⁷⁹ T. Baba; M. Nomura; Y. Ono; Y. Ohno, “Solid-state proton MAS NMR study on the highly active protons in partially reduced trisilver dodecatungstophosphate (Ag₃PW₁₂O₄₀)”, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 12888 – 12893;
- ⁸⁰ A.R. Couto; C.N. Trovão; J. Rocha; A.M.V. Cavaleiro; J.D.P. de Jesus, “Solid-state nuclear magnetic resonance studies on the co-ordination geometry of boron in polyoxotungstates”, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 17 (1994) 2585 – 2586;
- ⁸¹ F.L. Sousa; A.C.A.S. Ferreira; R.A.S. Ferreira; A.M.V. Cavaleiro; L.D. Carlos; H.I.S. Nogueira; J. Rocha; T. Trindade, *J. Nanosci. Nanotechno.* 4 (2004) 214 – 220;
- ⁸² D.E. Katsoulis, “A survey of applications of polyoxometalates”, *Chem. Rev.* 98 (1998) 359 – 387;
- ⁸³ W.G. Klemperer; C.G. Wall, “Polyoxoanion chemistry moves toward the future: from solids and solutions to surfaces”, *Chem. Rev.* 98 (1998) 297 – 306;
- ⁸⁴ T. Ueda; M. Hojo; K. Shimizu, “Determination of phosphorus based on the formation of a reduced type-Keggin like 12-molybdophosphate complex in an aqueous-organic solution” *Anal. Sci.* 17 (2001) 1431 – 1435;
- ⁸⁵ E. Coronado; C. Gómez-García, “Polyoxometalate-based molecular materials”, *Chem. Rev.* 98 (1998) 273 – 296;
- ⁸⁶ T. Yamase, “Photo- and electrochromism of polyoxometalates and related materials”, *Chem. Rev.* 98 (1998) 307 – 325;

- ⁸⁷ J. T. Rhule; C. L. Hill; D.A. Judd; R.F. Schinazi, "Polyoxometalates in medicine", *Chem. Rev.* 98 (1998) 327 – 357;
- ⁸⁸ S.H. Wasfi; W. L. Johnson, III, "Review of the effects of pH on the synthesis of heteropoly tungstate anions", *Frontiers in Bioscience* 8 (2003) s936 – s944;
- ⁸⁹ S.X. Liu; E.B. Wang; H.J. Zhai; Z.B. Han; Y. Zeng; Z.L. Li, "Synthesis, anti-HIV-1 activity study of Keggin type heteropoly blues containing glycine", *Acta Chim. Sin.* 62 (2004) 170 – 175;
- ⁹⁰ J. Liu; W.-J. Mei; A.-W. Xu; C.-P. Tan; S. Shi; L.-N., "Synthesis, characterization and antiviral activity against influenza virus of a series of novel manganese-substituted rare earth borotungstates heteropolyoxometalates", *Antiviral Res.* 62 (2004) 65 – 71;
- ⁹¹ K. Dan; K. Miyashita; Y. Seto; et al., "The memory effect of heteropolyoxotungstate (PM-19) pre-treatment on infection by herpes simplex virus at the penetration stage", *Pharma. Res.* 46 (2002) 357 – 362;
- ⁹² Y. Tajima, "Lacunary-substituted undecatungstosilicates sensitize methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* to β -Lactams", *Bio. Pharm. Bull.* 24 (2001) 1079 – 1084;
- ⁹³ Y. Tajima, "Effects of tungstosilicate on strains of methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* with unique resistant mechanisms", *Microbiol. Immunol.*, 47 (2003) 207 – 212;
- ⁹⁴ M. Inoue; K. Segawa; S. Matsunaga; N. Matsumoto; M. Oda; T. Yamase, "Antibacterial activity of highly negative charged polyoxotungstates, $K_{27}[KAs_4W_{40}O_{140}]$ and $K_{18}[KSb_9W_{21}O_{86}]$, and Keggin-structural polyoxotungstates against *Helicobacter pylori*", *J. Inorg. Biochem.* 99 (2005), 1023 – 1031;
- ⁹⁵ J.G. Safar; M. Scott; J. Monaghan; C. Deering; S. Didorenko; J. Vergara; H. Ball; G. Legname; E. Leclerc; L. Solforosi; H. Serban; D. Groth; D.R. Burton; S.R. Prusiner;; R.A. Williamson, "Measuring prions causing bovine spongiform encephalopathy or chronic wasting disease by immunoassays and transgenic mice", *Nat. Biotechnol.* 20 (2002) 1147 – 1150;
- ⁹⁶ J.G. Safar; M.D. Geschwind; C. Deering; S. Didorenko; M. Sattavat; H. Sanchez; A. Serban; M. Vey; H. Baron; K. Giles; B.L. Miller; S.J. DeArmond; S.B. Prusiner, "Diagnosis of human prion disease", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 102 (2005) 3501 – 3506;
- ⁹⁷ I.S. Lee; J.R. Long; S.B. Prusiner; J.G. Safar, "Selective Precipitation of Prions by Polyoxometalate Complexes", *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 13802 – 13803;
- ⁹⁸ (a) S.B. Prusiner; J.G. Safar, *U.S. Patent* (1999) 5977324; *Chem. Abstr.* 131 (1999) 167372. (b) S.B. Prusiner; J.G. Safar, J. G. *U.S. Patent* (2000) 6166187; *Chem. Abstr.* 133 (2000) 205090
- ⁹⁹ X.-H. Wang; J.-F. Liu; Y.-G. Chen; Q. Liu; J.-T. Liu; M.T. Pope, "Synthesis, characterization and biological activity of organotitanium substituted heteropolytungstates", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 1139 – 1141;
- ¹⁰⁰ X.H. Wang; J.F. Liu; J.X. Li; J.T. Liu; Y. Yong; M.B.L.; M.T. Pope, "Synthesis and antitumor activity of cyclopentadienyltitanium substituted polyoxotungstate $[CoW_{11}O_{39}(CpTi)]^{7-}$ ($Cp=\eta^5-C_5H_5$)", *J. Inorg. Biol.* 94 (2003) 279 - 284
- ¹⁰¹ Y. Yang; J. He; X. Wang; B. Li; J. Liu, "Preparation, characterization and in vitro antitumoral activity of a nanosize liposome complex encapsulated polyoxotungstate $K_6H_2[CoW_{11}TiO_{40}]$ ", *Trans. Met. Chem.* 29 (2004) 96 –99;
- ¹⁰² L.W. Sun; Q. Wu; N. Liu; C. Yang; L.Y. Liu; Z.Q. Liu; D.Q. Zhao, "Effects of $K_5SiW_{11}O_{39}Co$ on Mitogenic Activity of Basic Fibroblast Growth Factor", *Chem. Lett.* 33 (2004) 298 – 299;

- ¹⁰³ X. Wang; L. Xu; Y. Li ; F. Li, “Synthesis, characterization and antitumoral activity of polyoxometalate loaded starch nanocomplex”, *J. Nanoscience Nanotech.* 5 (2005) 905 – 908;
- ¹⁰⁴ Q. Wu; J. Wang; L. Zhang; A. Hong; J. Ren, “Molecular recognition of basic fibroblast growth factor by polyoxometalates”, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 4048 – 4052;
- ¹⁰⁵ X. Wang; F. Li; S. Liu; M.T. Pope, “New liposome-encapsulated-polyoxometalates: synthesis and antitumoral activity”, *J. Inorg. Bio.* 99 (2005) 452 – 457;
- ¹⁰⁶ Y. Liu; S. Tian; S. Liu; E. Wang, “*In vitro* effect of polyoxometalates on human tumor cells”, *Trans. Met. Chem.* 30 (2005) 113 – 117;
- ¹⁰⁷ R. Neumann, “Polyoxometallate Complexes in Organic Oxidation Chemistry” *Prog. Inorg. Chem.*, 47 (1998) 317;
- ¹⁰⁸ I. V. Kozhevnikov, “Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions”, *Chem. Rev.* 98 (1998) 171 – 198;
- ¹⁰⁹ N. Mizuno; M. Misono, “Heterogeneous catalysis”, *Chem. Rev.* 98 (1998) 199 – 217;
- ¹¹⁰ R.G. Finke, “Polyoxoanions in catalysis: from record catalytic lifetime nanocluster catalysis to record catalytic lifetime catechol dioxygenase catalysis”, in *Polyoxometalate Chemistry: From Topology via Self-Assembly to Applications*, M.T. Pope; A. Müller (eds.), Kluwer Academic Pub., Dordrecht, 2001, pp. 363 – 390;
- ¹¹¹ A. Mylonas; A. Hiskia; E. Papaconstantinou, “Contribution to water purification using polyoxometalates. Aromatic derivatives, chloroacetic acids”, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 114 (1996) 191 – 200;
- ¹¹² A. Troupis; A. Hiskia; E. Papaconstantinou, “Synthesis of Metal Nanoparticles by Using Polyoxometalates as Photocatalysts and Stabilizers”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41 (2002) 1911 – 1914;
- ¹¹³ A. Maldotti; A. Molinari; G. Varani; M. Lenarda; L. Storaro; F. Bigi; R. Maggi; A. Mazzacani; G. Sartori, “Immobilization of $(n\text{-Bu}_4\text{N})_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$ on Mesoporous MCM-41 and Amorphous Silicas for Photocatalytic Oxidation of Cycloalkanes with Molecular Oxygen”, *J. Catal.*, 209 (2002) 210 – 216;
- ¹¹⁴ H. Firouzabadi; A.A. Jafari, “Heteropoly Acids, Their Salts and Polyoxometalates as Heterogenous, Efficient and Eco-Friendly Catalysts in Organic Reactions: Some Recent Advances”, *J. Iran. Chem. Soc.* 2 (2005) 85 – 114;
- ¹¹⁵ L. Ouahab; S. Golhen; S. Triki, “Conducting and Magnetic Organic/Inorganic molecular materials based on polyoxometalates”, in *Polyoxometalate Chemistry: From Topology via Self-Assembly to Applications*, M.T. Pope; A. Müller (eds.), Kluwer Academic Pub., Dordrecht, 2001, pp. 205 -- 230;
- ¹¹⁶ T. He; J. Yao, “Photochromism in composite and hybrid materials based on transition-metal oxides and polyoxometalates”, *Progress in Materials Science* (2006), [doi:10.1016/j.pmatsci.2005.12.001](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2005.12.001);
- ¹¹⁷ R. Keuleers; H.O. Desseyn; B. Rousseau; C. Van Alsenoy, “Vibrational Analysis of Urea”, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 4621 – 4630 e referências aí indicadas;
- ¹¹⁸ T. Theophanides; P.D. Harvey, “Structural and spectroscopic properties of metal-urea complexes”, *Coord. Chem. Rev.* 76 (1987) 237 – 26;
- ¹¹⁹ J. M. Halbout; S. Blit; W. Donaldson; C.L. Tang, “Efficient phase-matched second-harmonic generation and sum-frequency mixing in urea”, *IEEE J. Quantum Electron.* QE-15 (1979) 1176 – 1180;

- ¹²⁰ T. Ito; K. Inumaru; M. Misono, “Epitaxially self-assembled aggregates of polyoxotungstate nanocrystallites, $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$: synthesis by homogeneous precipitation using decomposition of urea”, *Chem. Mater.* 13 (2001) 824 – 831;
- ¹²¹ C.M. Prosser-McCarthy; M. Kadkhodayan; M.M. Williamson; D. A. Bouchard; C.H. Hill, “Photochemistry, spectroscopy and X-ray structure of an intermolecular charge transfer complex between an organic substrate and a polyoxometallate $\alpha\text{-H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6(\text{tetramethylurea})$ ”, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* (1986) 1747 – 1748;
- ¹²² D. Cascaval; C. Oniscu; A.-I. Galaction, “Selective separation of amino acids by reactive extraction”, *Biochem. Eng. J.* 7 (2001) 171 – 176;
- ¹²³ A. Sanyal; S. Mandal; M. Sastry, “Synthesis and assembly of gold nanoparticles in quasi-linear lysine-Keggion-ion colloidal particles”, *Adv. Funct. Mats.* 15 (2005) 273 – 280;
- ¹²⁴ C.H. Ng, C.W. Lim, S. G. Teoh, H.-K. Fun, A. Usman, S.W. Ng, “New Crown-Shaped polyoxovanadium(V) cluster cation with a μ_6 -sulfato anion and zwitterionic μ -(β -alanine): crystal structure of $[\text{V}_6\text{O}_{12}(\text{OH})_3(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_3(\text{SO}_4)][\text{Na}][\text{SO}_4] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ”, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 2 – 3;
- ¹²⁵ M. Inoue; T. Yamase, “Synthesis and crystal structures of γ -type octamolybdates coordinated by chiral lysines”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 68 (1995) 3055 – 3063;
- ¹²⁶ M. Cindrić; N. Strukan; M. Devčić; B. Kamenar, “Synthesis and structure of $\text{K}_2[\text{HMo}_6^{\text{VI}}\text{V}^{\text{VO}}_{22}(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO})_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$: a new example of a polyoxomolybdovanadate coordinated by a glycinate ligand”, *Inorg. Chem. Commun.* 2 (1999) 558 – 560;
- ¹²⁷ A. Müller; S.K. Das ; C. Kuhlmann; H. Bögge; M. Schmitmann; E. Diemann; E. Krickmeyer; J. Homes; H. Modrow; M. Schindler, “On the option of generating novel type surfaces with multiphilic ligands within the cavity of a giant metaloxide based wheel type cluster: chemical reactions with well-defined nanoobjects”, *Chem Commun.* (2001) 655 – 656;
- ¹²⁸ U. Kortz; M.G. Savelieff; F.Y. Abou Ghali; L.M. Khalil; S.A. Maalouf; D.I. Sinno, “Heteropolymolybdates of As^{III} , Sb^{III} , Bi^{III} , Se^{IV} , and Te^{IV} functionalized by amino acids”, *Angew. Chem., Int. Ed.* 41 (2002) 4070 – 4073;
- ¹²⁹ U. Kortz; J. Vaissermann; R. Thouvenot; P. Gouzerh, “Heteropolymolybdates of phosphate, phosphonate, and phosphite functionalized by glycine”, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 1135-1139;
- ¹³⁰ R.Y. Wang; C. Hu; J. Peng; E. Wang; Y. Xu, “Synthesis, characterization and x-ray crystal structure of a novel polyoxotungstoarsenate: $\text{K}_6[\{\text{Cu}(\beta\text{-Ala})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}_2\{\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{AsW}_9\text{O}_{34})_2\}_2] \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ ($\beta\text{-Ala} = \beta\text{-alanine}$)”, *J. Molec. Struct.* 598 (2001) 161-169;
- ¹³¹ M. Sadakane, M. H. Dickman, M. T. Pope, “Chiral polyoxotungstates. 1. Stereoselective interaction of amino acids with enantiomers of $[\text{CeIII}(\alpha_1\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})(\text{H}_2\text{O})_x]^{7-}$. The Structure of $\text{DL-}[\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{O})_8\text{-(P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2]^{14-}$ ”, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 2715 – 2719;
- ¹³² F. Xin; M.T. Pope, “Lone-pair-induced chirality in polyoxotungstate structures: tin(II) derivatives of A-Type $[\text{XW}_9\text{O}_{34}]^n$ ($\text{X} = \text{P}, \text{Si}$). Interaction with amino acids”, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 7731 – 7736;
- ¹³³ H. An; Y. Guo; Y. Li; E. Wang; J. Lü; L. Xu; C. Hu, “A novel organic–inorganic hybrid with Anderson type polyanions as building blocks:

- [(Gly)₂Cu][Na(H₂O)₄Cr(OH)₆Mo₆O₁₈] · 9.5H₂O (Gly = glycine)", *Inorg. Chem. Commun.* 7 (2004) 521 – 523;
- ¹³⁴ H. Naruke; N. Fukuda; T. Yamase, "Na₁₀(glycine)₂[H₂W₁₂O₄₂]·28H₂O" *Acta Cryst.* C56 (2000) 177 – 178;
- ¹³⁵ J. Liu, J. Peng; E. Wang; L. Bi; S. Guo, "A novel amino acid salt of 18-molybdodiphosphate: synthesis and structural characterization of (Lys)₂H₆[P₂Mo₁₈O₆₂]·16H₂O", *J. Molec. Struct.* 525 (2000) 71–77;
- ¹³⁶ M. Fritzsche; K. Elvingson; D. Rehder; L. Pettersson, *Acta Chem. Scand.* 51 (1997), 483 – 491;
- ¹³⁷ D.C. Crans; M. Mahroof-Tahir; O.P. Anderson; M.M. Miller, "X-ray structure of (NH₄)₆(Gly-Gly)₂-V₁₀O₂₈·4H₂O: model studies for polyoxometalate-protein interactions" *Inorg. Chem.* 33 (1994) 5586 – 5590;
- ¹³⁸ T. Yamase; M. Inoue; H. Naruke; K. Fukaya, "X-ray structural characterization of molybdate-tripeptide complex [Mo₄O₁₂(glycylglycylglycine)₂]·9H₂O" *Chem. Lett.* 28 (1999) 563 – 564;
- ¹³⁹ Z. Han E. Wang; G. Luan; Y. Li; H. Zhang; Y. Duan; C. Hu; N. Hu, "Synthesis, properties and structural characterization of an intermolecular photosensitive complex: (HGly-Gly)₃PMo₁₂O₄₀·4H₂O", *J. Mater. Chem.*, 12 (2002) 1169–1173;
- ¹⁴⁰ S. Wang; D. Du, "Preparation and electrochemical properties of Keggin-type phosphomolybdic anions in electrostatically linked L-cysteine self-assembled monolayers", *Sensors Actuat. B – Chem.*, 94 (2003) 282 – 289;
- ¹⁴¹ A.C.E.M.G. Sousa, "*Polioxotungstatos: aplicações na oxidação de compostos orgânicos com H₂O₂*", Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2005;
- ¹⁴² D.L. Barnard; C.L. Hill; T. Gage; J.E. Matheson; J.H. Huffman; R.W. Sidwell; M.I. Otto; R.F. Schinazi, "Potent inhibition of respiratory syncytial virus by polyoxometalates of several structural classes", *Antiviral Res.* 34 (1997) 27-37 e referências aí indicadas;
- ¹⁴³ N. Horiuchi; T. Kodaira; A. Watanabe; M. Matsuda "Protonation and solvent-interaction effects on the first hyperpolarizability of 2-amino-5-nitropyridine", *Chem. Phys. Lett.*, 276 (1997) 92 – 96;
- ¹⁴⁴ J. Zyss; R. Masse; M. Bagieu-Beucher; J.P. Lévy, "Quasi-perfect polar alignment of nonlinear chromophores in a crystalline H-bonded guest-host structure: 2-amino-5-nitropyridine-L-monohydrogentartrate", *Adv. Mat.* 5 (1993) 120 – 124;
- ¹⁴⁵ J. Pécaut; R. Masse, "2-amino-5-nitropyridinium acetophosphonate: a deliberately engineered non-linear optical crystal", *J. Mater. Chem.* 4 (1994) 1851 – 1854;
- ¹⁴⁶ Y. Fur; M. Beucher; R. Masse; J. Nicoud; J. Lévy, "Crystal engineering of noncentrosymmetric structures based on 2-amino-5-nitropyridine and n-chloroacetic acid assemblies", *Chem. Mater.* 8 (1996) 68 – 75;
- ¹⁴⁷ J. Zaccaro; B. Capelle; A. Ibanez, "Crystal growth of a hybrid nonlinear optical materials: 2-amino-5-nitropyridinium dihydrogenphosphate and dihydrogenarsenate", *J. Cryst. Growth* 180 (1997) 229 – 237;

Capítulo 2

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

1. SÍNTESES DOS COMPOSTOS	39
1.1. SÍNTESE DOS COMPOSTOS COM UREIA	39
1.2. SÍNTESE DOS COMPOSTOS COM AMINOÁCIDOS	41
1.2.1. S-ARGININA	41
1.2.2. S-HISTIDINA	43
1.2.3. S-TRIPTOFANO	44
1.3. SÍNTESE DOS COMPOSTOS COM DERIVADOS DE NITROPIRIDINA	46
1.3.1. 2-AMINO-5-NITROPIRIDINA	47
1.3.2. 2-(2-AMINOETILAMINO)-5-NITROPIRIDINA	49
2. INSTRUMENTAÇÃO E MÉTODOS	51
3. BIBLIOGRAFIA	53

1. Sínteses dos compostos

Em conjunto com os compostos desenvolvidos neste trabalho, foram preparados alguns compostos já descritos na literatura. Estes compostos estão referenciados na Tab. 2.1:

Tab. 2.1 – Compostos preparados por métodos conhecidos.

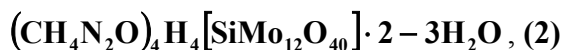
Composto	Designação	Ref.
$[(n - C_4H_9)_4N]_3PMo_{12}O_{40}$	TBA-PMo ₁₂	[1]
$[(n - C_4H_9)_4N]_3PW_{12}O_{40}$	TBA-PW ₁₂	[1]
$[(n - C_4H_9)_4N]_4SiMo_{12}O_{40}$	TBA-SiMo ₁₂	[1]
$[(n - C_4H_9)_4N]_4SiW_{12}O_{40}$	TBA-SiW ₁₂	[1]
$[(NH_2)_2CO]_3H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 5H_2O$	ureia-PMo ₁₂	[2]
$^+(H_2N)_2CNH(CH_2)_3CH(NH_3)^+COO^- \cdot H_2PO_4 \cdot H_2O$	LAP	[3]
$C_5H_6N_3O_2^+ \cdot HSO_4^-$	2A5NPHSO ₄	[4]

1.1. Síntese dos compostos com ureia

A mistura de ureia com os heteropoliácidos, numa proporção molar igual à carga do anião de Keggin, permitiu obter um produto por reacção. Foram assim recuperados 3 precipitados (um para cada reacção envolvendo uma solução de HPA diferente) e 4 compostos obtidos por moagem dos reagentes. Em todos os casos, os compostos obtidos foram secos num exsiccador, em vácuo, sobre sílica gel.



20 cm³ de uma solução de HCl 1M contendo ureia (0.06 g; 0.99 mmol) foi adicionada gota-a-gota a 20 cm³ de uma solução aquosa contendo o heteropoliácido (HPA) H₃PW₁₂O₄₀ · 24 H₂O (1.0 g; 0.30 mmol) com agitação a prolongar-se cerca uma hora. Obteve-se um precipitado branco, que foi lavado com etanol e seco. O rendimento obtido (referente ao pó precipitado após a adição da solução de ureia) situa-se entre os 75-85%.



O procedimento efectuado foi o mesmo que o seguido para o composto **(1)**, tendo-se agora utilizado uma solução aquosa do HPA $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (1.0 g; 0.48 mmol) e uma solução de HCl 1M de ureia (0.9 g; 1.50 mmol). Após a adição da solução de ureia, não se obteve nenhum precipitado, pelo que a solução foi deixada a evaporar. Formou-se um óleo, que foi separado da solução mãe, tendo-se posteriormente adicionado éter dietílico, de modo a obter um pó amarelo. Este último foi lavado e seco nas mesmas condições que **(1)**. O rendimento foi de 95% (com base no POM).



O composto foi preparado por adição de uma solução ácida de ureia (0.06 g; 0.99 mmol; 20 cm³ HCl 1M) a uma solução aquosa de $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (1.0 g; 0.30 mmol; 20 cm³). Após a mistura, obteve-se um precipitado branco, que foi limpo e seco nas mesmas condições que as descritas em **(1)**. Rendimento: 85 %.

Os dados analíticos destas sínteses encontram-se resumidos na Tab. 2.2.

Tab. 2.2 – Resultados das análises, em percentagem, dos compostos preparados a partir de ureia e dos heteropoliácidos de tipo Keggin

Composto ^(a)	C	H	N	H ₂ O
$(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O})_3\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}, \text{ (1)}$	1.00 (1.15)	0.69 (0.74)	3.23 (2.68)	0.32 (0.58)
$(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O})_4\text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2-3\text{H}_2\text{O}, \text{ (2)}$	2.11 (2.29)	1.23 (1.15)	6.12 (5.34)	1.79 (2.57)
$(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O})_4\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}, \text{ (3)}$	1.84 (1.52)	0.70 (0.77)	4.33 (3.55)	2.13 (2.26)

(a) Os valores calculados estão apresentados entre parênteses



Num almofariz de ágata, misturou-se $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ (0.75 g; 0.32 mmol), amarelo, e ureia (0.06 g; 0.99 mmol). A mistura foi moída durante 30 minutos. Durante a moagem, observou-se a formação de uma pasta amarela, pasta essa que foi seca num exsiccador em condições já descritas, de modo a se recolher o correspondente pó amarelo.



Seguindo o mesmo procedimento que para o composto **(4)**, os reagentes $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, branco, (0.75 g; 0.23 mmol) e ureia (0.04 g; 0.68 mmol) foram misturados num almofariz e depois moídos durante 30 minutos, tendo-se observado a formação de uma pasta branca. Esta pasta foi seca do mesmo modo que os compostos anteriores, obtendo-se assim um pó branco.



O heteropoliácido $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (0.75 g; 0.36 mmol), de cor amarela, e cristais de ureia (0.07 g; 1.17 mmol) foram colocados num almofariz. Procedeu-se então à moagem dos reagentes, conforme o descrito para o composto **(4)**, tendo-se observado a

formação de uma pasta amarela. Esta pasta foi deixada secar do mesmo modo que os casos anteriores, obtendo-se um pó amarelo



0.75 g (0.27 mmol) do polioxometalato $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, de cor branca, foi colocado num almofariz de ágata, juntamente com 0.06 g (0.99 mmol) de ureia. A mistura foi moída nas mesmas condições que o descrito anteriormente. Mais uma vez, verificou-se a formação de uma pasta – desta vez branca - que foi seca para se obter um pó branco.

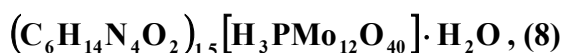
1.2. Síntese dos compostos com aminoácidos

Nas sínteses envolvendo soluções de aminoácidos – *S*-arginina, *S*-histidina e *S*-triptofano – foi sempre utilizada uma proporção molar igual à carga do heteropolianião. Em todos os casos, obteve-se um precipitado por síntese. Nos compostos com arginina e a partir da solução mãe, foi ainda possível obter cristais para as reacções envolvendo os aniões $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) e $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$.

No caso dos compostos obtidos por moagem do aminoácido com o heteropolíácido, estas foram sempre feitas num almofariz de ágata. Fizeram-se misturas aminoácido: POM iguais a metade da carga do anião (para os aminoácidos arginina e histidina), dado ter sido essa a proporção encontrada para os compostos em solução, e igual à carga do anião (para o triptofano).

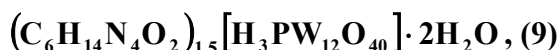
Sempre que necessário, os compostos foram secos num exsiccador em vácuo, sobre sílica gel.

1.2.1. S-Arginina



8 cm³ de uma solução de HCl 1M contendo *S*-arginina (0.23 g; 1.32 mmol) foi adicionada a 20 cm³ de uma solução aquosa de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ (1.0 g; 0.43 mmol). Logo após a adição, observou-se a formação de um precipitado amarelo que foi filtrado e lavado com etanol. Rendimento: 86%

A solução mãe foi deixada a evaporar lentamente ao ar, tendo originado, após algumas semanas, cristais amarelos, de fórmula $(\text{Arg})_{1.5}\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ que foram analisados por difração de raio X de monocristal.

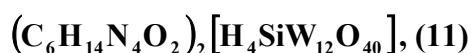


A preparação é idêntica à descrita em (8), utilizando-se agora soluções de arginina (0.16 g; 0.92 mmol; 8 cm³ HCl 1M) e de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (1.0 g; 0.30 mmol; 20 cm³). Mais uma vez, houve formação de um precipitado, desta vez branco, que foi separado e lavado com etanol. Rendimento: 84%

A partir da solução mãe, foi possível obter cristais, de fórmula $(\text{Arg})\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, que foram submetidos a difração de raios X de monocristal. Estes cristais foram conseguidos por evaporação lenta da solução mãe ao ar, durante algumas semanas.



As soluções utilizadas para a preparação deste composto foram a do POM $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (1.0 g; 0.48 mmol; 20 cm³ H₂O) e a de arginina (0.34 g; 1.95 mmol; 8 cm³ HCl 1M). Seguiu-se o método de síntese indicado para o composto (8). Após a adição, formou-se um precipitado amarelo, que foi separado da solução mãe, lavado com etanol e recolhido. Rendimento: 81%



A preparação é a mesma que a apresentada para o composto (8), tendo-se agora utilizado o HPA $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (1.0 g; 0.30 mmol; 20 cm³ H₂O) em conjunto com uma solução de arginina (0.22 g; 1.26 mmol; 8 cm³ HCl). Após a adição, formou-se um precipitado branco, que foi separado e lavado nas mesmas condições que os restantes compostos desta série. Rendimento: 87%

A Tab. 2.3 apresenta os valores das análises elementares – em percentagem – efectuadas a estes compostos:

Tab. 2.3 – Análises elementares dos compostos obtidos por reação dos heteropoliácidos $\text{H}_n[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{P}$, $n = 3$; $\text{X} = \text{Si}$, $n = 4$) com a *S*-arginina

Composto ^(a)	C	H	N	H ₂ O
$(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2)_{1.5}\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot \text{H}_2\text{O}, (8)$	5.14 (5.20)	1.29 (1.25)	3.99 (4.05)	1.19 (0.86)
$(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2)_{1.5}\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}, (9)$	3.40 (3.43)	0.89 (0.80)	2.64 (2.67)	1.35 (1.13)
$(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2)_2\text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot \text{H}_2\text{O}, (10)$	6.51 (6.58)	1.54 (1.56)	4.72 (5.12)	0.76 (0.82)
$(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2)_2\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}], (11)$	4.57 (4.30)	1.27 (1.38)	3.43 (3.34)	3.78 (3.89)

(a) em percentagem. Entre parênteses apresentam-se os valores calculados



O heteropoliácido $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ – de cor amarela – (0.75 g; 0.32 mmol) e o aminoácido arginina – branco – (0.08 g; 0.46 mmol) foram colocados num almofariz de ágata numa proporção molar de 1:3. Esta mistura foi moída durante 20 minutos, tendo-se, no final, obtido uma pasta amarela, que quando seca num exsiccador, permitiu recolher um pó amarelo.



Tal como em (12), colocou-se num almofariz o heteropoliácido $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (0.75 g; 0.23 mmol), de cor branca, e a arginina (0.06 g; 0.34 mmol). Mais uma

vez, durante a moagem dos pós observou-se a formação de uma pasta, desta vez branca, que após ser seca num exsiccador, permitiu recolher um pó branco.



Num almofariz, colocaram-se os reagentes $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (0.75 g; 0.36 mmol) – amarelo – e a arginina (0.13 g; 0.76 mmol). Mais uma vez, voltou-se a observar a formação de uma pasta – amarela –, durante a moagem dos compostos nas mesmas condições que as descritas em (12). Esta pasta foi colocada num exsiccador, de modo a se obter um pó amarelo.



A preparação é a mesma que a apresentada para o composto (12). No almofariz juntaram-se o POM $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (0.75 g; 0.27 mmol) – branco – e a arginina (0.08 g; 0.46 mmol). Após a adição, formou-se um precipitado branco, que foi separado e lavado nas mesmas condições que os restantes compostos desta série.

1.2.2. S-Histidina



8 cm³ de uma solução de HCl 1M contendo 0.20 g (1.28 mmol) de histidina foram adicionados a 20 cm³ de uma solução aquosa de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ (1.0 g; 0.43 mmol). Após a adição, observou-se a formação de um precipitado amarelo, que foi filtrado e lavado com etanol. Rendimento: 84%



Tal como o descrito para o composto (16), foi feita a mistura de uma solução contendo a histidina (0.15 g; 0.97 mmol; 8 cm³ HCl 1M) com uma outra contendo o heteropoliácido $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (1.0 g; 0.30 mmol; 20 cm³). Mais uma vez, houve formação de um precipitado, este de cor branca, que foi separado e lavado com etanol. Rendimento: 80%



A reação foi efectuada como o descrito para o composto (16), mas agora, utilizando soluções de $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (1.0 g; 0.48 mmol; 20 cm³ H₂O) e histidina (0.31 g; 2.00 mmol; 8 cm³ HCl 1M). Após a adição, formou-se um precipitado amarelo, que foi separado da solução mãe, lavado com etanol e recolhido. Rendimento: 73%



Seguiu-se a preparação indicada para o composto (16), partindo-se agora do $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (1.0 g; 0.30 mmol; 20 cm³ H₂O) e do aminoácido histidina (0.19g; 1.22 mmol; 8 cm³ HCl 1M). Daqui resultou um precipitado branco, que foi separado e lavado nas mesmas condições que os restantes compostos desta série. Rendimento: 84%

Indica-se na Tab. 2.4, os dados analíticos referentes a estes 4 compostos:

Tab. 2.4 – Análise elementar dos compostos obtidos por reação dos Heteropoliácidos $H_n[XM_{12}O_{40}]$ ($M = Mo, W$; $X = P, n = 3$; $X = Si, n = 4$) com a *S*-histidina

Composto ^(a)	C	H	N	H ₂ O
$(C_6H_9N_3O_2)_{1.5}H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$, (16)	4.96 (5.01)	1.41 (1.21)	4.87 (2.92)	4.69 (4.99)
$(C_6H_9N_3O_2)_{1.5}H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 3.5H_2O$, (17)	3.40 (3.41)	0.75 (0.84)	1.98 (2.01)	1.96 (1.99)
$(C_6H_9N_3O_2)_2H_4[SiMo_{12}O_{40}]$, (18)	6.11 (6.75)	1.55 (1.04)	5.16 (3.94)	0
$(C_6H_9N_3O_2)_2H_4[SiW_{12}O_{40}]$, (19)	4.17 (4.52)	0.96 (0.70)	3.92 (2.64)	0
(a) em percentagem. Entre parênteses indicam-se os valores calculados				



Num almofariz de ágata, colocaram-se 0.75 g (0.32 mmol) de $H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 28H_2O$ e 0.075 g (0.48 mmol) de histidina, de coloração branca. A mistura foi moída durante 20 mins, obtendo-se no final um pó amarelo.



Num almofariz foram colocados 0.75 g (0.23 mmol) de $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 24H_2O$ e 0.053 g de histidina (0.34 mmol). A preparação é idêntica à descrita em (20), com a diferença que o heteropoliácido adicionado foi o. Após a moagem, obteve-se um pó branco.



A reação foi efectuada misturando o POM $H_4SiMo_{12}O_{40} \cdot 13H_2O$ (0.75 g; 0.36 mmol) com a histidina (0.113 g; 0.73 mmol), num almofariz de ágata. A mistura foi moída durante cerca de 20 minutos. No final, obteve-se um pó amarelo.



O composto foi obtido através do mesmo método que o utilizado para o composto (22), sendo que neste caso, se utilizou uma mistura de $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot 24H_2O$ (0.75 g; 0.27 mmol) com histidina (0.07 g; 0.45 mmol). No final, obteve-se um pó branco.

1.2.3. S-Triptofano



A 20 cm³ de uma solução aquosa de $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 28H_2O$ (1.00 g, 0.43 mmol) foram adicionados 8 cm³ de uma solução de HCl 1M contendo *S*-triptofano (0.27 g; 1.32

mmol). Logo após a adição, houve lugar a uma mudança de cor, de amarelo para castanho, seguida da formação de um óleo castanho-escuro. O vaso reaccional foi então aquecido a 60°C durante 40 minutos, de modo a dissolver o óleo formado. O arrefecimento fez-se lentamente e permitiu a recolha de um precipitado verde, que foi filtrado e lavado com água. Rendimento: 75%



A preparação é idêntica à descrita em (24), tendo-se agora utilizado uma solução aquosa de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (1.0 g; 0.30 mmol; 20 cm³) e uma solução contendo triptofano (0.19 g; 0.93 mmol; 8 cm³ HCl 1M). Após a adição da solução de triptofano, a solução passa de incolor a vermelho, havendo a formação de um óleo. Este é eliminado ao levar a solução a 60° durante 40 mins. Uma vez arrefecida lentamente, obteve-se um precipitado violeta, que foi separado e lavado com água. Rendimento: 75%



A uma solução aquosa de $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (1.0 g; 0.48 mmol; 20 cm³) foi adicionada uma solução de triptofano (0.40 g; 1.96 mmol; 8 cm³ HCl 1M). Mais uma vez, observou-se a formação de um óleo, após a adição, tendo-se adoptado o mesmo procedimento que para o composto (24). No final, obteve-se um precipitado verde, que foi separado da solução mãe, lavado e recolhido. Rendimento: 81%



Uma solução de triptofano (0.25 g; 1.22 mmol; 8 cm³ HCl 1M) foi adicionada a uma solução aquosa de $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (1.0 g; 0.30 mmol; 20 cm³ H₂O). A reacção processa-se da mesma maneira que para o composto (24), mas agora a mudança de cor é de incolor para violeta. No final, obtêm-se um pó arroxeadado. Rendimento: 87%

A Tab. 2.5 apresenta os valores das análises elementares – em percentagem – efectuadas a estes compostos:

Tab. 2.5 – Análise elementar dos compostos obtidos por reacção dos heteropoliácidos $\text{H}_n[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]$ (M = Mo, W; X = P, n = 3; X = Si, n = 4) com a *S*-triptofano

Composto ^(a)	C	H	N	H ₂ O
$(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2)_3\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}, (24)$	14.34 (13.91)	1.93 (1.66)	4.47 (2.95)	1.75 (1.59)
$(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2)_3\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}, (25)$	9.40 (9.61)	0.89 (1.11)	2.64 (2.04)	1.27 (1.31)
$(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2)_4\text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}, (26)$	19.23 (19.58)	2.27 (2.32)	4.92 (4.15)	2.07 (2.00)
$(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2)_4\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}, (27)$	14.57 (14.11)	1.22 (1.64)	3.89 (2.99)	1.26 (1.20)

(a) em percentagem. Os valores calculados aparecem indicados entre parênteses.



Num almofariz de ágata misturaram-se o aminoácido triptofano (0.20 g; 0.98 mmol), de cor branca, e o heteropoliácido $H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 28H_2O$ (0.75 g; 0.32 mmol). Esta mistura foi moída durante cerca de vinte minutos, tendo-se observado a formação de uma pasta verde, pasta essa que foi seca num exsicador sobre sílica gel.



Tal como para o composto (28), foram colocados num almofariz o heteropoliácido $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 24H_2O$ (0.75 g; 0.23 mmol) e o aminoácido triptofano (0.14 g; 0.69 mmol). A moagem foi efectuada nas mesmas condições que o acima descrito. No final, obteve-se uma pasta de coloração lilás que foi seca num exsicador sobre sílica gel.



Num almofariz, foram colocados 0.75g de $H_4[SiMo_{12}O_{40}] \cdot 13H_2O$ (0.36 mmol) e 0.30 g de triptofano (1.47 mmol). A moagem foi efectuada do mesmo modo que o indicado para o composto (28). Durante a moagem, observou-se a formação de uma pasta verde escuro, que foi seca do mesmo modo que os compostos anteriores.



O composto foi obtido pelo mesmo processo que o utilizado para se conseguir o composto (30), sendo que neste caso, a reação se deu com o heteropoliácido $H_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot 24H_2O$ (0.75 g; 0.27 mmol) e o triptofano (0.19 g; 0.93 mmol). Durante a moagem, observou-se a formação de uma pasta de cor violeta, pasta essa que foi colocada num exsicador sobre sílica gel para ser seca.

1.3. Síntese dos compostos com derivados de nitropiridina

No caso da 2-amino-5-nitropiridina (2A5NP), foram obtidos 4 precipitados (um para cada reação envolvendo um HPA diferente). Conseguiu-se ainda obter cristais correspondentes a dois outros compostos contendo os aniões $[PM_{12}O_{40}]^{3-}$ por variação do método de síntese. Uma vez que o precipitado e o cristal contendo o mesmo heteropolianião mostraram ter características diferentes, apresenta-se aqui as sínteses referentes a ambos os casos.

No que diz respeito às misturas no estado sólido, obteve-se um produto por cada POM. Assim, a mistura da 2AEA5NP com cada um dos heteropoliácidos $H_3[PM_{12}O_{40}]^{3-}$ (M = Mo, W) permitiu obter um composto de cor diferente dos reagentes de partida; no caso das reacções dos heteropoliácidos de fórmula $H_4[SiM_{12}O_{40}]$ (M = Mo, W), essa mudança de cor não foi observada, apresentando os compostos a mesma coloração que o POM de origem.

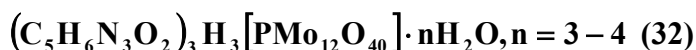
A repetição das reacções efectuadas com a 2-(2-aminoetilamino)-5-nitropiridina (2AEA5NP) levou a resultados semelhantes. Foi verificada a formação de um precipitado

quando se fez reagir a base orgânica com cada um dos POMs estudados. Porém, e ao contrário do que sucedeu com a 2A5NP, a variação do método de síntese, não levou ao aparecimento de outros compostos.

Também nas reacções mecânico-químicas, a mistura das moléculas orgânica e inorgânica, levou à formação de um novo composto. Quando os heteropolíácidos utilizados continham P, observou-se uma alteração da cor durante o processo de moagem. Esta alteração não foi notada para os compostos com Si, pelo que estes apresentavam uma coloração idêntica à da mistura inicial.

Sempre que necessário, os compostos foram secos em vácuo num exsiccador, sobre sílica gel.

1.3.1. 2-amino-5-nitropiridina



Uma solução de 2A5NP em etanol absoluto (0.19 g, 1.4 mmol, 25 cm³) foi adicionada, com agitação, a uma solução do mesmo solvente de H₃[PMo₁₂O₄₀].nH₂O no mesmo solvente (1.00 g, 0.43 mmol, 10 cm³) a 30-40 °C. Logo após a adição, houve a precipitação de um pó amarelado. O sólido foi filtrado 24h mais tarde, lavado com etanol e seco num exsiccador. Rendimento: 81%



Tal como para o composto (32), duas soluções de etanol absoluto foram preparadas e misturadas com agitação. A primeira, continha 2A5NP (0.10 g, 0.68 mmol, 25 cm³) e H₃[PW₁₂O₄₀].nH₂O (0.75 g, 0.22 mmol, 10 cm³). Mais uma vez, formou-se um precipitado que foi separado do mesmo modo que o descrito anteriormente. Rendimento: 85%



A reacção foi feita tal como o descrito para o composto (32), mas utilizando agora uma solução aquosa de H₄[SiMo₁₂O₄₀].nH₂O (1.00 g, 0.49 mmol, 10 cm³) e uma solução em etanol absoluto de 2A5NP (0.29 g, 2.06 mmol, 30 cm³). Obteve-se um pó amarelo que foi isolado segundo o mesmo procedimento efectuado nos compostos anteriores. Rendimento: 78%



O procedimento descrito para o composto (34) foi utilizado para obter um sólido amarelo pálido a partir da reacção de uma solução aquosa de H₄[SiW₁₂O₄₀].nH₂O (1.01 g, 0.31 mmol; 10 cm³) com um solução de 2A5NP (0.17 g, 1.22 mmol em 20 cm³ de etanol absoluto). Rendimento: 83%



Uma solução em etanol absoluto de 2A5NP (0.19 g, 1.4 mmol, 25 cm³) foi adicionada, com agitação a uma solução aquosa de H₃[PMo₁₂O₄₀]·nH₂O (1.00 g, 0.43 mmol, 10 cm³), a uma temperatura de 30-40 °C. Obtiveram-se cristais laranja-avermelhados por evaporação lenta da solução. Estes cristais foram filtrados, lavados com etanol e secos num exsiccador.



O procedimento utilizado foi análogo ao do (36). Neste caso, utilizaram-se soluções de 2A5NP (0.19 g, 1.4 mmol em 25 cm³ de etanol absoluto) e de H₃[PW₁₂O₄₀]·nH₂O (0.75 g, 0.22 mmol em 10 cm³ de água). Obtiveram-se cristais laranja.

Os resultados, em percentagem, das análises elementares efectuadas a estes compostos são apresentados na Tab. 2.6:

Tab. 2.6 – Análises elementares dos compostos obtidos a partir da reação dos polioxometalatos do tipo Keggin [XM₁₂O₄₀]ⁿ⁻ com a 2-amino-5-nitropiridina

Composto ^(a)	C	H	N	H ₂ O
(C ₅ H ₆ N ₃ O ₂) ₃ H ₃ [PMo ₁₂ O ₄₀]·nH ₂ O, n = 3 – 4 (32)	7.57 (7.78)	1.38 (1.00)	5.57 (5.45)	3.2 (3.1)
(C ₅ H ₆ N ₃ O ₂) ₃ H ₃ [PW ₁₂ O ₄₀]·nH ₂ O, n = 2 – 3 (33)	5.11 (5.40)	0.88 (0.57)	3.77 (3.78)	1.0 (1.1)
(C ₅ H ₆ N ₃ O ₂) ₄ H ₄ [SiMo ₁₂ O ₄₀]·6H ₂ O (34)	9.87 (9.66)	1.26 (1.22)	6.65 (6.76)	4.6 (4.4)
(C ₅ H ₆ N ₃ O ₂) ₄ H ₄ [SiW ₁₂ O ₄₀]·5H ₂ O (35)	7.13 (6.82)	0.65 (0.97)	4.66 (4.77)	1.26 (1.22)
(C ₅ H ₆ N ₃ O ₂) ₄ H ₃ [PMo ₁₂ O ₄₀]·2H ₂ O (36)	9.70 (9.94)	0.95 (1.00)	6.59 (6.95)	1.8 (1.5)
(C ₅ H ₆ N ₃ O ₂) ₄ H ₃ [PW ₁₂ O ₄₀]·2H ₂ O (37)	6.34 (6.92)	0.66 (0.70)	4.15 (4.84)	1.0 (1.9)

(a) em percentagem. Entre parênteses apresentam-se os valores calculados



Sobre um almofariz de ágata, colocou-se 0.14g (1.01 mmol) de 2A5NP (de cor amarela) e o 0.75 g (0.32 mmol) de H₃[PMo₁₂O₄₀]·28H₂O. Esta mistura foi moída durante cerca de vinte minutos, tendo-se observado a formação de uma pasta laranja, pasta essa que foi seca num exsiccador sobre sílica gel.



Foram colocados num almofariz o 0.75g (0.23 mmol) de H₃[PW₁₂O₄₀]·24H₂O e 0.10 g (0.72 mmol) de 2A5NP. A moagem foi feita nas mesmas condições que as indicadas para o composto (38). No final, obteve-se uma pasta de coloração amarela que foi seca num exsiccador sobre sílica gel.



Tal como o indicado para o composto (38), colocou-se num almofariz de ágata a 2A5NP (0.21 g; 1.51 mmol) e o POM $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (0.75 g; 0.36 mmol). Durante a moagem, observou-se a formação de uma pasta amarela, que foi seca do mesmo modo que os compostos anteriores.



O composto foi obtido pelo mesmo processo que o utilizado para se conseguir o composto (40), sendo que neste caso, a reação se deu com o heteropoliácido $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (0.75 g; 0.27 mmol) e a 2A5NP (0.15g; 1.08 mmol). Durante a moagem, observou-se a formação de uma pasta amarelada, pasta essa que foi colocada num exsiccador sobre sílica gel para ser seca.

1.3.2. 2-(2-aminoetilamino)-5-nitropiridina



Uma solução de 2AEA5NP em acetona (0.24 g, 1.32 mmol, 30 cm³) foi adicionada, com agitação, a uma solução aquosa de $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1.00 g, 0.43 mmol, 15 cm³). A solução resultante ficou a agitar durante 30-40 mins, observando-se apenas uma mudança de cor de laranja para castanho. Uma vez que não houve uma precipitação, a solução mãe foi deixada a evaporar ao ar, tendo-se obtido um pó avermelhado ao fim de umas semanas. O sólido foi filtrado, lavado com uma mistura acetona/etanol na proporção 1:1 e seco num exsiccador. Rendimento: 75%



Tal como para o composto (42), a solução de 2AEA5NP (0.17 g; 0.93 mmol; 30 cm³ CH₃COCH₃) foi adicionada à solução aquosa contendo o polioxometalato $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (0.75 g, 0.22 mmol, 15 cm³). Durante a agitação da solução resultante, observou-se apenas uma mudança de cor de laranja para castanho. Assim, e como não houve precipitação, deixou-se a solução a evaporar ao ar, obtendo-se no final, um pó alaranjado. Este sólido foi então tratado como o indicado para o composto (42). Rendimento: 82%



A reação foi feita tal como o descrito para o composto (42). Assim, a uma solução aquosa de $\text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1.00 g, 0.49 mmol, 15 cm³) foi adicionada uma solução de acetona contendo 0.36 g (1.98 mmol) de 2AEA5NP. Mais uma vez, durante a agitação, observou-se apenas uma mudança de cor, de laranja para castanho. No entanto, e ao contrário dos outros dois compostos, neste caso houve a formação de um óleo. A solução foi então deixada a evaporar ao ar e, no final, tratou-se o óleo com éter diétilico, obtendo-se assim um pó amarelado. Este pó foi lavado com uma mistura de etanol e acetona, na proporção de 1:1 e seco num exsiccador. Rendimento: 77%



A solução de 2AEA5NP (0.23 g; 1.26 mmol; 30 cm³ de acetona) foi adicionada a uma solução aquosa de H₄[SiW₁₂O₄₀]·nH₂O (1.01 g, 0.31 mmol; 15 cm³). O procedimento seguido foi o mesmo que o descrito para o composto (42). Durante a agitação observou-se apenas uma mudança de cor de laranja para castanho. No final, a solução foi deixada a evaporar ao ar, tendo-se obtido um pó amarelo, que foi tratado da mesma forma que o composto (42). Rendimento: 80%

Os resultados, em percentagem, das análises elementares efectuadas a estes compostos são apresentados na Tab. 2.7:

Tab. 2.7 – Análises elementares dos compostos obtidos a partir da reação dos polioxometalatos do tipo Keggin, [XM₁₂O₄₀]ⁿ⁻, com a 2-(2-aminoetilamino)-5-nitropiridina.

Composto ^(a)	C	H	N	H ₂ O
$(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_3\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}], (42)$	10.44 (10.63)	1.29 (1.40)	6.37 (7.09)	0
$(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_3\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}, (43)$	7.02 (7.25)	0.99 (1.13)	4.11 (4.82)	1.29 (1.55)
$(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_4\text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}, (44)$	12.58 (12.82)	2.11 (2.00)	7.89 (8.54)	2.83 (2.75)
$(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_4\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}, (45)$	7.13 (9.23)	0.65 (1.33)	4.66 (6.15)	2.71 (2.91)
(a) em percentagem. Entre parênteses apresentam-se os valores calculados				



Sobre um almofariz de ágata, colocou-se 0.18 g (0.99 mmol) de 2AEA5NP (de cor acastanhada) e o heteropoliácido H₃[PMo₁₂O₄₀] · 28H₂O (0.75 g; 0.32 mmol). Esta mistura foi moída durante cerca de vinte minutos, tendo-se observado a formação de uma pasta avermelhada, pasta essa que foi seca num exsiccador sobre sílica gel.



Seguindo o procedimento indicado para o composto (46), foram misturados num almofariz de ágata o HPA H₃[PW₁₂O₄₀] · 24H₂O (0.75 g; 0.23 mmol) e a 2AEA5NP (0.13 g; 0.71 mmol). No final, obteve-se uma pasta de coloração alaranjada, que foi seca num exsiccador sobre sílica gel.



Num almofariz de ágata, colocou-se a 2AEA5NP (0.27 g; 1.49 mmol) e o POM H₄SiMo₁₂O₄₀ · 13H₂O (0.75 g; 0.36 mmol). A mistura foi moída durante 20 mins, tendo-se observado a formação de um óleo amarelado. Fez-se então a adição de pequenas quantidades de éter dietílico, misturando a mistura com o auxílio de um pilão, de modo a se obter um pó amarelo.



O composto foi obtido pelo mesmo processo que o utilizado para se conseguir o composto (46). Neste caso, foi utilizada uma mistura de $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (0.75 g; 0.27 mmol) e 2AEA5NP (0.17 g; 0.93 mmol). Durante a moagem, observou-se a formação de uma pasta amarelada, pasta essa que foi colocada num exsicador sobre sílica gel para ser seca.

2. Instrumentação e métodos

Todas as amostras foram caracterizadas no estado sólido e/ou em solução. Quando necessário (técnicas de espectroscopia electrónica, análise elementar, difracção de raios X de pós, análise termogravimétrica e teste de Kurtz) as amostras foram previamente moídas. No caso das análises em que era necessária a prévia dissolução dos compostos, estes foram dissolvidos nos solventes apropriados, com auxílio de um aparelho de ultra-sons, se necessário, e as soluções deixadas repousar, de modo a garantir que a total dissolução dos sólidos.

As análises termogravimétricas, espectroscópicas de absorção de infravermelho, de reflectância electrónica difusa e de RMN ^1H e ^{31}P e as análises elementares de C, N, H foram efectuadas no Departamento de Química da Universidade de Aveiro. Os espectros de absorção no UV-vis foram obtidos recorrendo à instrumentação existente no Departamento de Química da Universidade de Aveiro ou no Departamento de Física da Escola de Ciências da Universidade do Minho. Os testes de óptica não linear (teste de Kurtz), foram feitos no Departamento de Física da Escola de Ciências da Universidade do Minho.

Os **espectros de absorção no infravermelho**, registados com pastilhas de KBr, foram obtidos num espectrofotómetro com transformadas de Fourier Matson 7000 na gama $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$. Para cada espectro, foram feitos 64 varrimentos com uma resolução de 2 cm^{-1} .

As **análises termogravimétricas** foram efectuadas em azoto (no caso dos compostos contendo 2-amino-5-nitropiridina) ou ao ar (em todos os restantes casos). Em todos os casos, foi utilizada uma balança TGA-50 Shimadzu acoplada a um processador TC10A. A velocidade de varrimento foi de $5^\circ\text{C} / \text{min}$. Nos cálculos das análises termogravimétricas, foi assumida a decomposição dos compostos em óxidos, aos 700°C .

As **análises elementares** efectuadas à parte orgânica (C, N, H) foram realizadas num aparelho Leco CHNS-932 por combustão das amostras a 1100°C .

Para os espectros de **reflectância electrónica difusa** e de **absorção electrónica de UV/visível (solução)** foi utilizado um espectrofotómetro Jasco V-560, com o MgO como referência. Nos casos em que foi necessário diluir a amostra, esta foi feita recorrendo na mesma ao MgO. Em todos os casos, a largura da fenda foi de 2 nm. No caso das medições em solução, foram utilizadas células de quartzo com 1 cm de percurso óptico. A solução de referência foi sempre o dmso.

Para os espectros de **RMN em solução de ^1H , ^{13}C e ^{31}P** , as amostras foram dissolvidas em dmso- d_6 em tubos de 5 mm. Os porta amostras foram inseridos num

espectrómetro Brüker AXM 300, tendo-se utilizado como referência o tetrametilsilano (^1H e ^{13}C) e o H_3PO_4 a 85% (^{31}P)

Os **difractogramas de raios-X de pós** foram registados num difractómetro Philips X' Pert MPD, usando radiação $\text{K}\alpha(\text{Cu})$, na gama de $3^\circ < 2\theta < 60^\circ$, com velocidade angular de $3^\circ/\text{minuto}$.

Os dados das estruturas cristalinas foram colectados à temperatura ambiente num sistema de placa MAR, na Universidade de Reading. Para o efeito, utilizou-se a radiação $\text{Mo-K}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) monocromatizada com grafite. Todos os cristais foram recolhidos directamente da solução mãe.

No **teste de Kurtz**, as amostras foram moídas e colocadas num porta-amostras (Fig. 2.1), tendo-se feito incidir sobre elas um laser Nd:YAG com um sinal fundamental de comprimento de onda igual a 1064 nm.

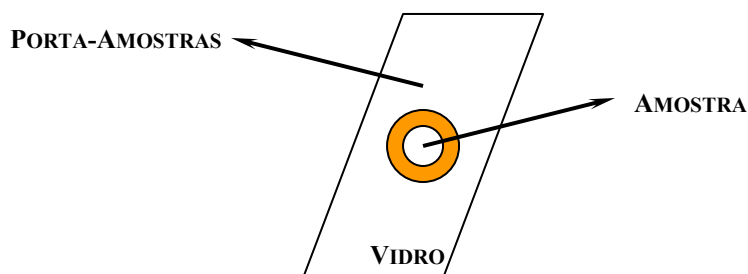


Fig. 2.1 – Porta amostras utilizados nos ensaios de geração de Segunda Harmónica pelo método do teste de Kurtz.

Este teste teve apenas um carácter qualitativo e destinava-se a ver quais das amostras é que tinham sinal de Segundo Harmónico e quais é que não apresentavam sinal.

A célula utilizada com a amostra de pó é colocada num apoio que está fixo num andar de deslocamento xyz para permitir efectuar medidas em diferentes pontos da amostra.

O pó que ocupava o volume das células foi bem empacotado dentro destas e o tamanho das partículas variava entre 50 e $150 \mu\text{m}$. O pó dos cristais não deve ser muito fino por forma a evitar que o tamanho médio das partículas seja muito mais pequeno do que o comprimento de coerência em geração de segunda harmónica com incidência normal que é tipicamente $\approx 2 \mu\text{m}$ para a maioria dos compostos orgânicos. Como o diâmetro do feixe laser que incide na amostra é de aproximadamente 0,5 mm, é três vezes superior ao tamanho médio do grão. O sinal obtido é uma média sobre todos os tamanhos das partículas existentes nas células.

Sempre que houver necessidade de recorrer ao estudo de cristais sob a forma de pó e em virtude do sinal gerado pelo pó dos cristais ser de fraca intensidade, utiliza-se a técnica do Teste de Kurtz com detecção do sinal de segunda harmónica num fotomultiplicador (Fig. 2.2). A aquisição dos dados é efectuada no osciloscópio no Modo de Aquisição. Neste modo de aquisição, o osciloscópio calcula a média aritmética armazenada no osciloscópio.

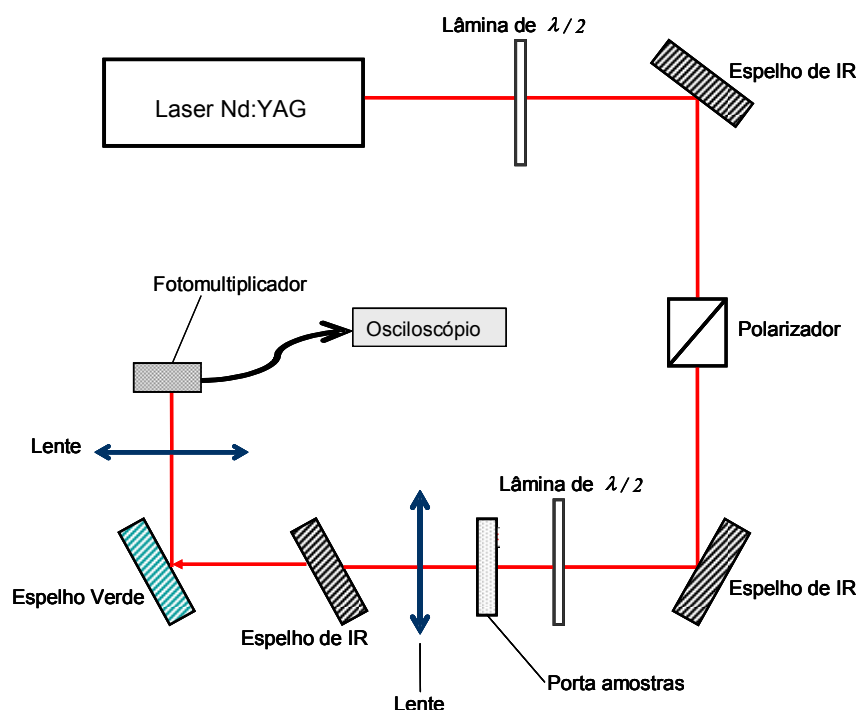


Fig. 2.2 – Montagem experimental do teste de Kurtz

Esta montagem foi testada através de medidas efectuadas em pó de cristal de dihidrogenofosfato de potássio (KDP), estando os resultados de acordo com o existente na literatura.

3. Bibliografia

- ¹ C. Rocchioli-Deltcheff; M. Fournier; R. Franck; R. Thouvenot, “Vibrational investigations of polyoxometalates. 2. Evidence for anion-anion interactions in molybdenum(VI) and tungsten(VI) compounds related to the Keggin structure”, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 207 – 216;
- ² Z. Han; E. Wang; W. You; S. Liu; C. Hu; Y. Xing; H. Jia; Y. Lin; “Synthesis and crystal structure of a novel compound: $[H_3PMo_{12}O_{40}][CO(NH_2)_2]_3 \cdot 5H_2O$ ”, *J. Mol. Struct.*, 595 (2001) 7 – 13;
- ³ K. Aoki; K. Nagano; Y. Iitaka, “The crystal structure of *L*-arginine phosphate monohydrate”, *Acta Cryst. B* 27 (1971) 11 – 23;
- ⁴ J. Pécault; Y. Le Fur; R. Masse, “Crystal engineering and structural investigations of the 2-amino-5-nitropyridinium salts $(C_5H_5N_3O_2^+)_2 \cdot HSO_4^-$ and $(C_5H_5N_3O_2^+) \cdot H_2AsO_4^-$ ”, *Acta Cryst. B* 49 (1993) 535 – 541;

Capítulo 3

REACÇÕES ENTRE HETEROPOLIACIDOS DO TIPO KEGGIN E A UREIA

<u>1.</u>	<u>PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS</u>	<u>57</u>
<u>2.</u>	<u>CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA</u>	<u>58</u>
2.1.	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE INFRAVERMELHO	58
2.2.	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	61
2.3.	ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA/VISÍVEL	62
<u>3.</u>	<u>ESTUDOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X</u>	<u>63</u>
<u>4.</u>	<u>ESTABILIDADE TÉRMICA</u>	<u>64</u>
<u>5.</u>	<u>CONCLUSÕES</u>	<u>65</u>
<u>6.</u>	<u>BIBLIOGRAFIA</u>	<u>65</u>

Com este capítulo, são apresentadas a síntese e caracterização de complexos a partir das moléculas de ureia com os heteropolianióes PMo_{12} , PW_{12} , SiW_{12} e SiMo_{12} . Foram seguidos dois tipos de síntese: um em que se recorre a soluções aquosas de ambos os compostos de partida, e outro em que estes mesmos compostos são misturados na fase sólida, por moagem. No final, será feita a comparação entre os dois tipos de síntese.

1. Preparação dos compostos

A adição de uma solução ácida de ureia a uma solução aquosa contendo um dos HPA de fórmula $\text{H}_n[\text{XW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot aq$ ($\text{X} = \text{P}$ e $n = 3$; $\text{X} = \text{Si}$ e $n = 4$) ou $\text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$, numa proporção molar igual à da carga do anião, levou à precipitação de um pó amarelo (no caso dos POM de Mo) ou branco (nos restantes casos). Recorrendo a análises elementares e termogravimétricas, foi possível obter as seguintes fórmulas químicas para cada um dos compostos: $(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O})_3\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**), $(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O})_4\text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{-}3\text{H}_2\text{O}$ (**2**) e $(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O})_4\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**3**).

Vários solventes foram testados para averiguar a solubilidade destes compostos, tendo o melhor sido o dimetilsulfóxido. Outros solventes capazes de dissolver estes compostos são a água, o metanol e o etanol, embora a concentrações mais baixas.

A adição da ureia (de cor branca) a qualquer um dos HPA estudados de fórmula $\text{H}_3[\text{PM}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) e numa proporção molar de 3:1, seguida da moagem dos pós num almofariz de ágata resultou na formação de uma pasta de cor igual à do heteropoliácido utilizado – amarela para o caso do Mo e branca para o POM de W.

Também a adição de HPAs contendo Si, $\text{H}_4[\text{SiM}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), à ureia num rácio molar de 1:4, levou à formação de uma pasta. Estas preparações foram secas num exsiccador, em vácuo, sobre sílica gel, tendo-se obtido materiais de cor amarela – aquando da utilização do $\text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e branca – para o caso do $\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Através de análises termogravimétricas, conseguiu-se determinar o conteúdo em água de cada um dos compostos preparados, obtendo-se as seguintes fórmulas químicas: $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]_3\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**4**), $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]_3\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**5**), $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]_4\text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**6**), $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]_4\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**7**).

2. Caracterização espectroscópica

2.1. Espectroscopia de absorção de infravermelho

A Fig. 3.1 apresenta as bandas de **absorção de infravermelho** dos compostos **(1)** a **(3)**. Em todos eles é possível observar as bandas correspondentes às vibrações dos vários tipos de ligação M – O, bem como a banda correspondente à ligação X – O (entre 1060 e 1080 cm^{-1} quando X = P e 900 e 920 cm^{-1} , para X = Si), características dos polioxometalatos em questão ^[1, 2]. Consegue-se ainda observar uma banda de fraca intensidade relativa ao nitrato (a 1385 cm^{-1}), bem como se observam as bandas relativas à ureia (entre 1100 e 1700 cm^{-1}).

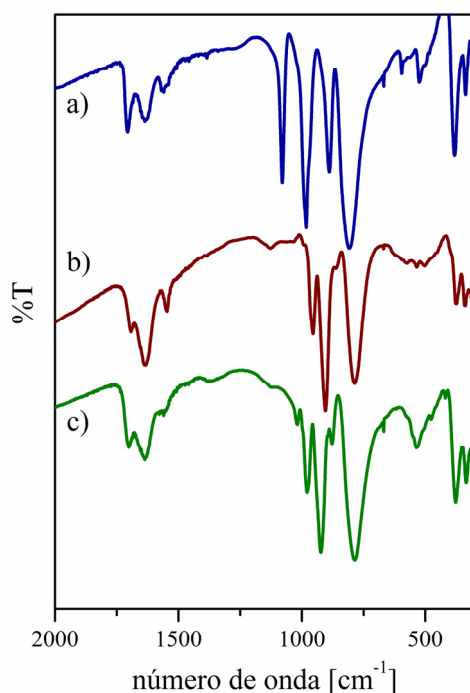


Fig. 3.1 – Espectros de IV para dos compostos Ureia-POM: a) Ureia-PW₁₂; b) Ureia-SiMo₁₂; c) Ureia-SiW₁₂.

As atribuições das bandas das moléculas de ureia e do ião urónio no IV têm sido alvo de alguma discussão ^[3,4, 5, 6, 7].

Comparando estes espectros com o obtido por Han *et al.* para o $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]_3[\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ^[4], constata-se que os espectros são similares na região entre os 1700 e os 1100 cm^{-1} , com a excepção da banda indicada pelos autores a 1485 cm^{-1} , que não foi observada em nenhum dos espectros obtidos. Por outro lado, encontrou-se uma banda a 1560 cm^{-1} , que não vem referenciada no artigo em questão. Theophanides ^[3] defende a atribuição desta banda à ligação $\nu_{\text{as}}(\text{CN})$, devendo-se o desvio para valores mais altos ao facto de a ligação C-N possuir um carácter mais próximo da dupla ligação. Por outro lado, Videnova-Adravińska ^[7] sugere a atribuição da banda à $\nu(\text{CO})$, sugerindo um desvio para o

vermelho – em relação à posição da mesma banda na molécula da ureia, situada acima dos 1600 cm^{-1} –. Tal desvio dever-se-ia à protonação da molécula, o que provocaria um alongamento da ligação C=O. Segundo Keuleers *et al.* [6], esta confusão com a atribuição das bandas às $\nu_{\text{as}}(\text{CN})$ e $\nu(\text{CO})$ estará relacionada com o facto de as estas ligações se encontrarem acopladas.

No que diz respeito às bandas encontradas a 1662 e 1454 cm^{-1} , a bibliografia existente não é muito clara. Se Theophanides [3] e Han [4] atribuem estas bandas à deformação C=O e à vibração N-H, respectivamente, já outros autores sugerem que estas mesmas bandas são devidas às vibrações $\delta_{\text{s}}(\text{NH}_2)$, e $\nu_{\text{as}}(\text{CN})$, respectivamente [5, 6]. Keuleers *et al.* referem ainda que estas bandas são o resultado do acoplamento de dois ou mais tipos de vibrações, o que dificulta a sua atribuição e explica também o desvio em relação àquilo que se poderia esperar.

Finalmente, a banda encontrada a 1122 cm^{-1} foi atribuída à torção da ligação N-H [3, 6] e a banda a situada a 1622 cm^{-1} à vibração $\delta_{\text{as}}(\text{NH}_2)$. Estas duas, parecem ser as atribuições mais concordantes, encontradas na literatura.

Assim, fez-se a atribuição de bandas apresentada na Tab. 3.1:

Tab. 3.1 – Bandas dos espectros de FTIR dos compostos $(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O})_3\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1), $(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O})_4\text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{-}3\text{H}_2\text{O}$ (2) e $(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O})_4\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3)

	(1)	(2)	(3)
$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	1706 (médio)	1692 (médio)	1700 (médio)
$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	1629 (médio)	1629 (médio)	1636 (médio)
$\delta(\text{C}=\text{O})$	1559 (fraco)	1559 (médio)	1559 (fraco)
$\nu(\text{NO}_3)$	1385 (fraco)	1385 (fraco)	1384 (fraco)
$\rho_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	— — —	1122 (fraco)	1126 (fraco)
$\nu_{\text{as}}(\text{X-O}_d)$	1079 (mforte)	904 (forte)	923 (forte)
$\nu_{\text{as}}(\text{M-O}_d)$	983 (mforte)	960 (médio)	980 (forte)
$\nu_{\text{as}}(\text{M-O}_b\text{-W})$	889 (forte)	863 (médio)	878 (mforte)
$\nu_{\text{as}}(\text{M-O}_c\text{-M})$	808 (mforte)	781 (forte)	791 (mforte)
$\delta_{\text{as}}(\text{O}_a\text{-P-O}_a)$	596 (médio)		
	525 (médio)	497 (fraco)	536 (médio)
$\nu(\text{N-H})$	381 (forte)	375 (médio)	376 (médio)
	337 (médio)	327 (fraco)	335 (médio)

Na Fig. 3.2, podemos ver as bandas de **infravermelho** dos compostos (4) a (7) para a região dos $2000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$. Mais uma vez, encontramos as bandas correspondentes à parte inorgânica – a números de onda entre os 1200 e os 780 cm^{-1} – ao passo que na zona entre os 1300 e os 1700 cm^{-1} se conseguem identificar as bandas relativas à ureia. A atribuição destas bandas encontra-se sumariada na Tab. 3.2.

A comparação dos espectros tirados para os compostos obtidos a partir dos mesmos reagentes, mas segundo o outro método de síntese, não permite observar diferenças, o que leva a supor que mesmo no caso da mistura sólida dos reagentes houve reacção (Fig. 3.2). Esta conclusão é ainda suportada pelo facto de na zona compreendida entre os 1300 e os 1700 cm^{-1} , as bandas correspondentes às frequências $\delta_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ e $\delta_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ se encontrarem

desviadas cerca de 20 cm^{-1} em relação ao espectro da ureia, o que leva a supor uma protonação de um dos grupos NH_2 .

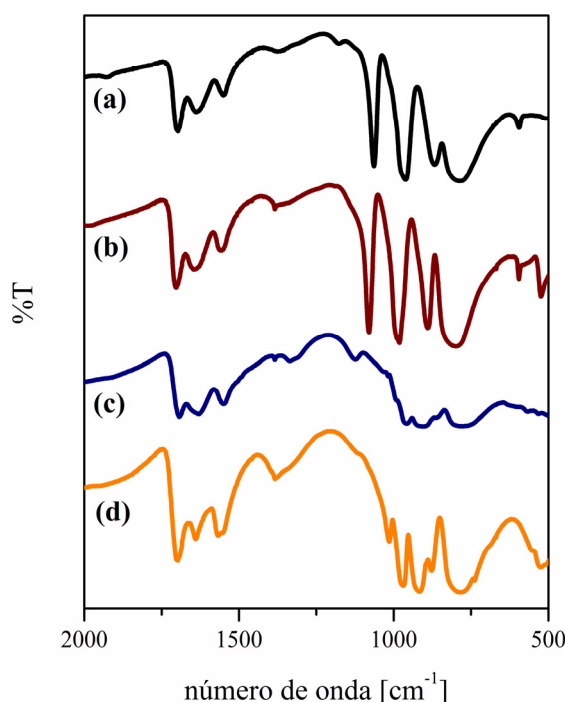


Fig. 3.2 – Espectros de infravermelho dos compostos (a) $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]_3\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (4); (b) $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]_3\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (5); (c) $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]_4\text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6) e (d) $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]_4\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (7).

Tab. 3.2 – Bandas dos espectros de FTIR dos vários compostos obtidos por moagem da ureia com os polioxometalatos do tipo Keggin

	(4)	(5)	(6)	(7)
$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	1697 (forte)	1703 (forte)	1693 (médio)	1698 (médio)
$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	1637 (médio)	1643 (médio)	1631 (médio)	1640 (médio)
$\delta(\text{C}=\text{O})$	1550 (médio)	1559 (médio)	1551 (médio)	1560 (fraco)
$\nu_{\text{as}}(\text{X}-\text{O}_{\text{d}})$	1062 (mforte)	1080 (mforte)	905 (forte)	921 (forte)
$\nu_{\text{as}}(\text{M}-\text{O}_{\text{d}})$	961 (mforte)	982 (mforte)	962 (médio)	975 (forte)
$\nu_{\text{as}}(\text{M}-\text{O}_{\text{b}}-\text{W})$	868 (forte)	890 (forte)	862 (médio)	877 (mforte)
$\nu_{\text{as}}(\text{M}-\text{O}_{\text{c}}-\text{M})$	787 (mforte)	805 (mforte)	782 (forte)	787 (mforte)

Olhando agora para a zona compreendida entre os 3600 e os 2900 cm^{-1} , observamos que a estrutura da banda observada entre os 3200 e os 3500 cm^{-1} se altera, o que leva a supor que houve uma alteração na estrutura secundária dos heteropolianíões. Esta alteração, em conjunto com a observação da formação de uma pasta aquando da mistura dos reagentes ureia e heteropoliácido, permite sugerir que as moléculas de ureia difundiram para a estrutura dos heteropolianíões, com a consequente libertação de algumas das moléculas de água inicialmente presentes no polioxometalato (Fig. 3.3).

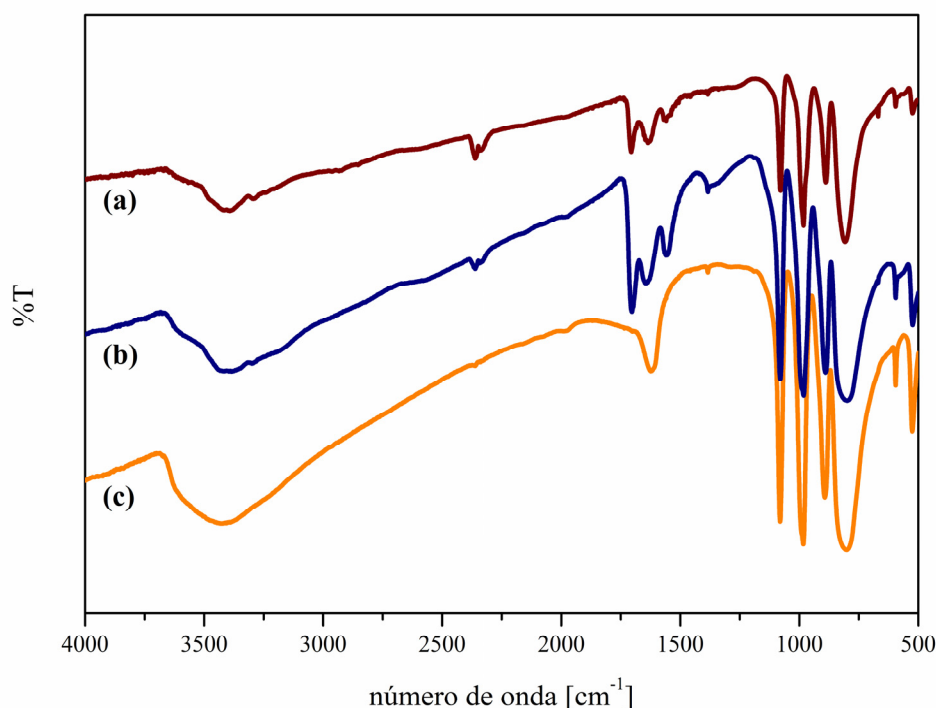


Fig. 3.3 – Espectros de infravermelho dos compostos (a) $(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O})_3[\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1); (b) $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]_3\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5) e (c) $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$.

2.2. Ressonância Magnética Nuclear

Uma outra confirmação da presença da Ureia nestes compostos é-nos dada pelos espectros em solução de **RMN de ^{13}C** em dmsO-d_6 . Em todos os casos, foi encontrado um único pico a 160.4 ppm e que é relativo à ligação $\text{C}=\text{O}$. De acordo com Olah ^[8], os sinais da ureia e do catião urónio aparecem praticamente na mesma zona ($\Delta\delta = 1$ a 2 ppm). Assim, e apesar do sinal obtido se encontrar mais perto do esperado para a molécula de ureia monoprotónica, não será de desprezar a hipótese de a molécula não se encontrar protonada em solução.

Os resultados de **MAS-RMN de ^{31}P** dos compostos (4) e (5) apresentam uma única banda, situada a -4.3 e -15.6 ppm. Os espectros de MAS-RNM de ^{31}P dos heteropoliácidos correspondentes, apresentam uma banda situada a -4.0 e -14.9 ppm. Observa-se assim um desvio da posição da banda.

Este desvio, embora mínimo e estando dentro do erro experimental no caso do composto contendo PMo_{12} , é já apreciável para no caso do composto (5). Assim, podemos inferir uma alteração do ambiente químico do heteroátomo do composto (5), o que indica que houve uma reacção. Esta mesma conclusão não é possível de ser extrapolada para o composto (4), o que sugere que a reacção entre a ureia e o polioxometalato tenha ocorrido ou de maneira diferente ou não tenha sido igualmente extensa.

2.3. Espectroscopia de Ultravioleta/visível

Os espectros de **reflectância difusa (RD)** dos compostos **(1)** a **(7)** apresentam uma única banda assimétrica, centrada entre os 300-350 nm, banda essa que é devida, em grande parte, à presença do heteropoliácido. A comparação do espectro de RD obtido para cada um destes compostos com o correspondente espectro do sal de TBA do heteropolianião, que o desvio sofrido para o vermelho (da ordem dos 10-20 nm) é mínimo (Fig. 3.4).

Estudos efectuados por Hill *et al.* ^[9, 10] sobre as propriedades de transferência de carga de compostos obtidos por reacção da tetrametilureia com os heteropoliácidos $H_3PM_{12}O_{40}$ ($M = Mo, W$) indicavam que nestes compostos havia uma interacção orgânico-inorgânico, responsável pela transferência de carga. Tal não é o caso dos compostos sintetizados com a ureia, sendo que esta interage fracamente com as subunidades inorgânicas. Esta leve interacção é não só sugerida pelo pequeno desvio da banda de absorção para menores energias, como no facto da banda registada ser assimétrica.

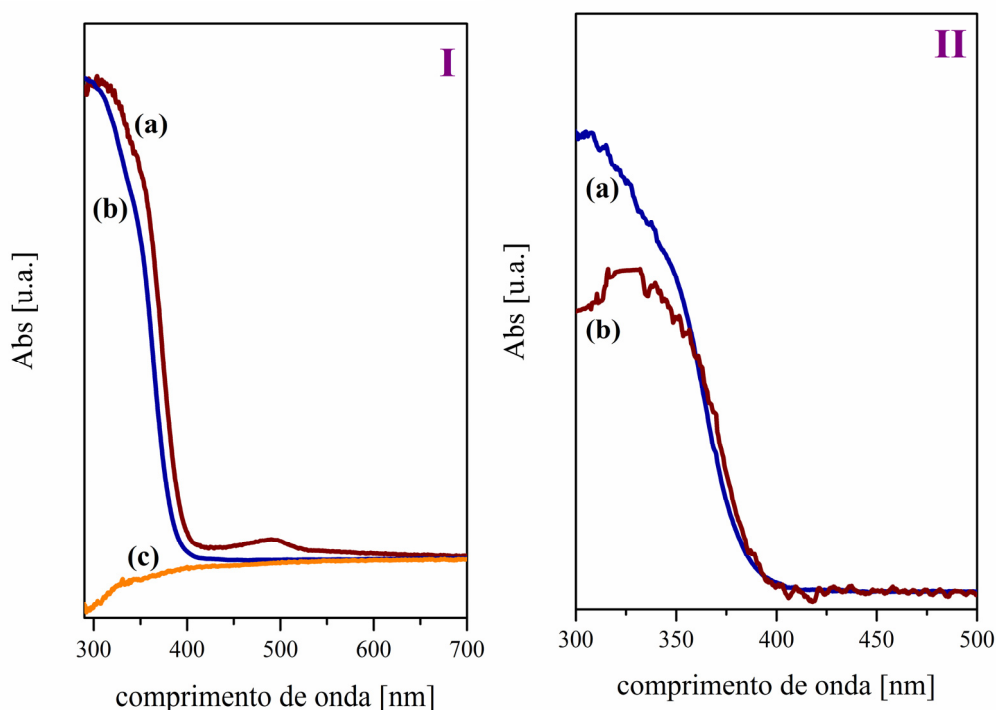


Fig. 3.4. – Espectros de reflectância difusa dos compostos **I**: (a) $(CH_4N_2O)_3[H_3PW_{12}O_{40}] \cdot 2H_2O$ (1); (b) $(C_4H_9)_4N_3[PW_{12}O_{40}]$; (c) Ureia; **II**: (a) $(C_4H_9)_4N_3[PW_{12}O_{40}]$; (b) $(CH_4N_2O)_3[H_3PW_{12}O_{40}] \cdot H_2O$ (4).

A comparação dos espectros de RD dos compostos **(4)** a **(7)** com os obtidos para os compostos **(1)** a **(3)**, não permite observar diferenças em termos de absorção de energia.

A dissolução dos compostos (1) a (3) em acetona e dmso, leva ao cancelamento da interacção, observando-se neste caso, apenas as bandas relativas aos polioxometalatos.

3. Estudos de difracção de raios-X

Uma vez que não foi possível obter cristais de nenhum dos compostos (1) a (3), foram tirados os difractogramas de pós de cada um dos precipitados obtidos. Foram ainda obtidos os difractogramas dos compostos (4) a (7). Todos os difractogramas apresentam picos de elevada intensidade e bem definidos.

A comparação destes difractogramas com os dos compostos de partida revela que estamos perante uma única fase e que esta é distinta de ambos os reagentes, o que vem confirmar a existência do complexo Ureia-POM. A Fig. 3.5 apresenta a comparação do difractograma de pós do composto (3) e (7), com os difractogramas dos materiais de partida, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ e ureia.

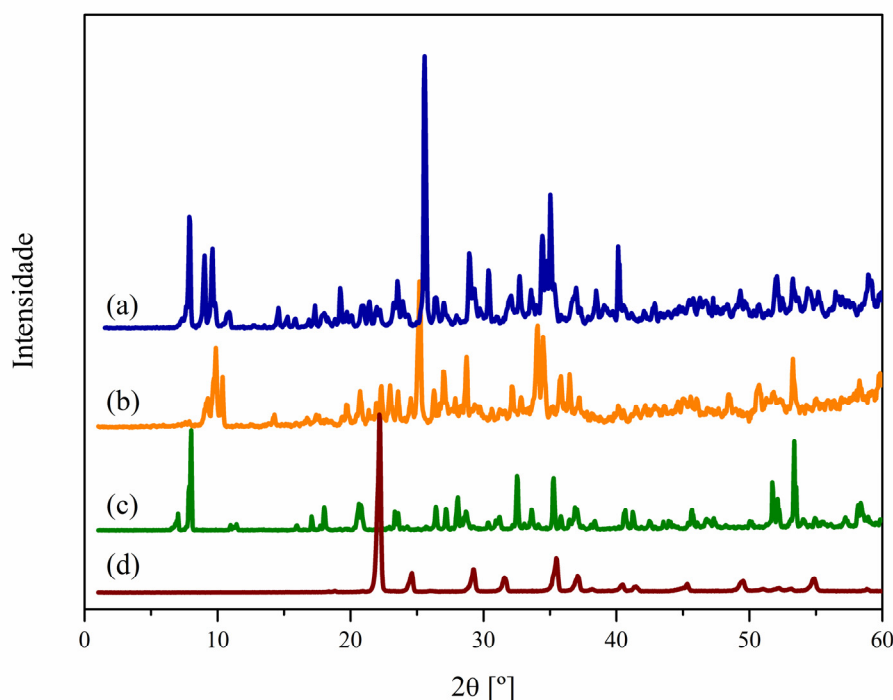


Fig. 3.5 – Difractograma de pós de (a) $(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O})_4[\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3); (b) $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]_4\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (7); (c) $\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$; (d) Ureia.

Todos os difractogramas obtidos para os compostos (4) a (7) apresentam picos bem definidos.

Fazendo a comparação dos difractogramas obtidos com os dos respectivos reagentes, observa-se que em todos os casos se está perante uma única fase e que esta apresenta um padrão distinto da simples soma dos padrões dos compostos de partida, o que indica que houve reacção e que, tanto quanto se consegue detectar por esta técnica, esta foi completa (Fig. 3.5).

A comparação dos difractogramas obtidos para cada um dos compostos **(5)** a **(7)** com os registrados para os compostos **(1)** a **(3)** mostra que os compostos preparados por moagem apresentam estruturas diferentes dos obtidos por precipitação, já que se observam picos distintos para cada preparação (Fig. 3.5).

4. Estabilidade térmica

As **análises termogravimétricas** obtidas para os compostos **(1)** a **(7)**, mostram que as águas de cristalização saem sempre antes dos 100 °C. Também para todos os compostos, o total da perda de massa está de acordo com a fórmula química proposta.

As curvas obtidas permitem identificar duas grandes zonas de decomposição dos compostos estudados. A primeira, correspondente à parte orgânica, tem início ligeiramente acima dos 135 °C e prolonga-se até aos 210 (no caso do composto com SiMo_{12} , **(2)** e **(6)**) ou 250 °C (restantes casos). A segunda curva é devida à decomposição do heteropolianião e inicia-se a 220 °C (para os composto contendo Si) ou entre os 300 e os 350 °C, para os compostos com P. A título de exemplo, apresenta-se na Fig. 3.6, os termogramas obtidos para os compostos **(3)** e **(7)**.

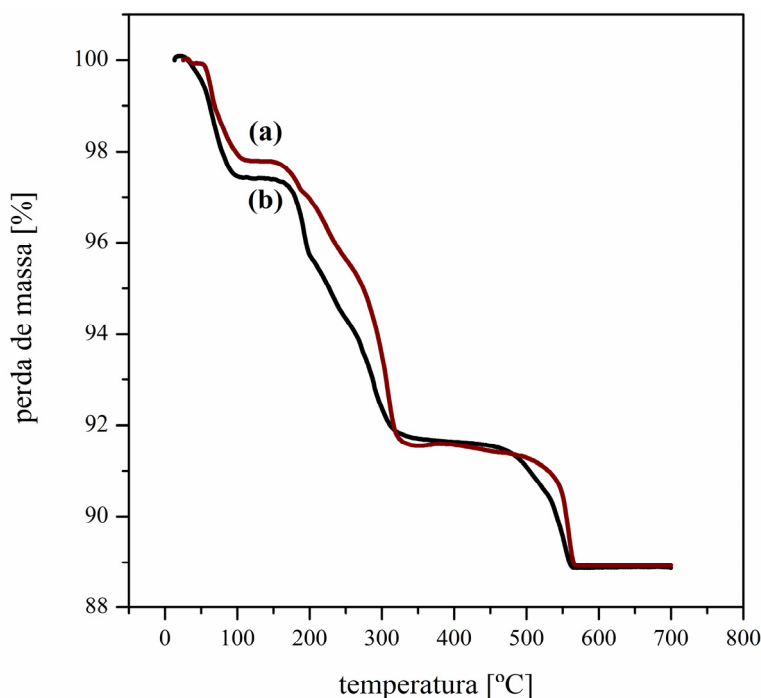


Fig. 3.6 – Termogramas dos compostos **(a)** $(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O})_4\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**4**) e **(b)** $(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O})_4\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**7**)

Uma vez que a ureia isolada se decompõe a cerca de 130 °C^[11], ou seja por volta da mesma temperatura que a observada para os compostos **(1)** a **(7)**, podemos avançar a hipótese de as moléculas orgânicas estarem fracamente ligadas aos heteropolianíões, o que

vem corroborar o que já tinha sido observado nos espectros electrónicos destes mesmos compostos, em que se observava uma fraca interacção entre as partes orgânica e inorgânica. A associação da ureia aos heteropoliácidos não aparenta, assim, trazer vantagens do ponto de vista térmico.

Olhando em particular para os compostos (4) a (7), a primeira observação a fazer é a de que os compostos obtidos apresentarem menos moléculas de água do que os reagentes de partida, o que sugere que esta se libertou dos reagentes. Tal pode explicar a formação de uma pasta aquando da moagem dos compostos, conforme o descrito em 2.1.

A comparação dos termogramas obtidos para os compostos (5) a (7) com os obtidos para os compostos (1) a (3), não permite observar diferenças significativas, sendo que a evolução da decomposição para cada par de compostos moagem/precipitado ocorre à mesma temperatura e com perdas de massa idênticas (Fig. 3.6).

5. Conclusões

A partir de dois métodos diferentes (por moagem e por mistura de duas soluções aquosas contendo cada um dos reagentes) foi possível preparar compostos contendo Ureia e um polioxometalato do tipo Keggin. Os compostos obtidos, apesar de apresentarem a mesma estabilidade térmica e características espectroscópicas idênticas, apresentam estruturas diferentes, consoante o método utilizado. Em ambos os compostos, a ureia aparece fracamente ligada ao polioxoanião, o que é comprovado pela análise térmica e pelos espectros de reflectância difusa.

A ocorrência da reacção do estado sólido foi comprovada através das técnicas de MAS-RMN e da difração de raios-X de pós. Através dos dados obtidos por infravermelho e por análise termogravimétrica, é sugerido que a reacção no estado sólido entre a ureia e o heteropoliácido aparenta ser devido à difusão da ureia para o interior da estrutura do heteropoliácido, por troca com as moléculas de água presentes no interior do reagente de partida.

6. Bibliografia

- ¹ C. Rocchioli-Deltcheff; M. Fournier; R. Franck; R. Thouvenot, “Vibrational investigations of polyoxometalates. 2. Evidence for anion-anion interactions in molybdenum(VI) and tungsten(VI) compounds related to the Keggin structure”, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 207 – 216;

- ² J. A. F. Gamelas, A. M. V. Cavaleiro, E. de Matos Gomes, M. Belsley, E. Herdtweck, “Synthesis, properties and photochromism of novel charge transfer compounds with Keggin anions and protonated 2,2'-biquinoline” *Polyhedron*, 21 (2002) 2537 – 2545;
- ³ T. Theophanides; P.D. Harvey, “Structural and spectroscopic properties of metal-urea complexes”, *Coord. Chem. Rev.* 76 (1987) 237 – 26;
- ⁴ Z. Han; E. Wang; W. You; S. Liu; C. Hu; Y. Xing; H. Jia; Y. Lin, “Synthesis and crystal structure of a novel compound: $[H_3PMo_{12}O_{40}][CO(NH_2)_2]_3 \cdot 5 H_2O$ ”, *J. Molec. Struct.* 595 (2001) 7 – 13;
- ⁵ L.J. Belamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules, Vol 2: Advances in infrared group frequencies*, 2nd. ed., pp. 184 – 185, Chapman and Hall, 1980, London;
- ⁶ R. Keuleers; H.O. Desseyn; B. Rousseau; C. Van Alsenoy, “Vibrational Analysis of Urea”, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 4621 – 4630;
- ⁷ V. Videnova-Adrabińska; E. Janeczko; “Uronium sulfonate module as a topological director for a polar layer arrangement”, *J. Mat. Chem.* 10 (2000) 555 – 559;
- ⁸ G. Rasul; G.K.S. Prakash; G.A. Olah, “Structures and energies of mono-, di-, and triprotonated urea: nmr/ab initio/IGLO study”, *J. Org. Chem.* 59 (1994) 2552 – 2556;
- ⁹ C.M. Prosser-McCartha; M. Kadkhodayan; M.M. Williamson; D. A. Bouchard; C.H. Hill, “Photochemistry, spectroscopy and X-ray structure of an intermolecular charge transfer complex between an organic substrate and a polyoxometallate $\alpha\text{-}H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 6(\text{tetramethylurea})$ ”, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1986) 1747 – 1748;
- ¹⁰ C.L. Hill; D.A. Bouchard; M. Kadkhodayan; M.M. Williamson; J.A. Schmidt; E.F. Hilinski, “Catalytic photochemical oxidation of organic substrates by polyoxometalates. Picosecond spectroscopy, photochemistry, and structural properties of charge-transfer complexes between heteropolytungstic acids and dipolar organic compounds”, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 5471 – 5419;
- ¹¹ J.A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, 15th ed., McGraw-Hill, Inc., 1999, N.Y, pp 1.341;

Capítulo 4

ASSOCIAÇÕES DE HETEROPOLIÁCIDOS DO TIPO KEGGIN E AMINOÁCIDOS

<u>1. PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS</u>	<u>69</u>
<u>2. CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA</u>	<u>71</u>
2.1. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DO INFRAVERMELHO	71
2.2. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	75
2.3. ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA VISÍVEL	78
<u>3. ESTUDOS TÉRMICOS</u>	<u>81</u>
<u>4. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X</u>	<u>84</u>
4.1. ESTRUTURA CRISTALINA DOS CRISTAIS DE ARG	84
4.2. ESTUDOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DE PÓS	87
<u>5. CONCLUSÕES</u>	<u>90</u>
<u>6. BIBLIOGRAFIA</u>	<u>91</u>

Neste capítulo, apresentam-se os resultados obtidos com a associação de α -aminoácidos (AA) a POMs do tipo Keggin. Dos 20 AAs naturais disponíveis, foram utilizados a *S*-arginina (Arg), a *S*-histidina (His) e o *S*-triptofano (Trp); tal como no capítulo anterior, também neste caso a escolha dos POMs a utilizar recaiu sobre os heteropoliácidos (HPA) de fórmula $H_n[XM_{12}O_{40}] \cdot aq$ ($M = Mo, W$; $X = P$ e $n = 3$; $X = Si$ e $n = 4$).

As reacções foram efectuadas por dois métodos, um primeiro em que se partiu de soluções das respectivas moléculas e um segundo, em que a reacção se efectua por métodos mecânicos e sem recurso a solvente. No final, os materiais obtidos, foram caracterizados por técnicas espectroscópicas, de difracção de raios-X e termogravimétricas. Far-se-á ainda a comparação dos dois métodos.

1. Preparação dos compostos

A síntese dos compostos estudados foi efectuada por mistura de uma solução de HCl 1M de cada um dos aminoácidos com uma solução aquosa de um dos HPA, de fórmula $H_n[XM_{12}O_{40}] \cdot aq$ ($M = Mo, W$; $X = P$ e $n = 3$; $X = Si$ e $n = 4$). A proporção molar utilizada foi sempre igual à carga do anião. Foi utilizada uma solução de HCl 1M na dissolução do aminoácido, para evitar eventuais variações de pH que possam conduzir à decomposição do HPA (a $pH \geq 2.5$), pois em quase todos os casos, estamos a lidar com AAs alcalinos ($pI > 7$)^[1] e para garantir a formação de catiões. Em todos os casos, o pH da solução do AA, foi inferior a 1.

A adição da Arg ou da His, em HCl 1M, a qualquer um dos HPA estudados, de fórmula $H_n[XMo_{12}O_{40}] \cdot aq$ ($X = P$ e $n = 3$; $X = Si$ e $n = 4$), provocou sempre a precipitação de pós de tonalidade amarela.

Do mesmo modo, sempre que se adicionou uma solução ácida de Arg ou de His a uma solução aquosa de um dos heteropoliácidos de fórmula $H_n[XW_{12}O_{40}] \cdot aq$ ($X=P$ e $n=3$; $X=Si$ e $n=4$) observava-se a precipitação de um pó esbranquiçado.

Através de análises elementares e termogravimétricas, foi possível obter as fórmulas $(Arg)_{1.5}H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot H_2O$ (**8**), $(Arg)_{1.5}H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 2H_2O$ (**9**), $(Arg)_2H_4[SiMo_{12}O_{40}] \cdot H_2O$ (**10**) e $(Arg)_2H_4[SiW_{12}O_{40}]$ (**11**), para os compostos com Arg; e $(His)_{1.5}H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$ (**16**), $(His)_{1.5}H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 3.5H_2O$ (**17**), $(His)_2H_4[SiMo_{12}O_{40}]$, (**18**) e $(His)_2H_4[SiW_{12}O_{40}]$ (**19**), para os que foram obtidos com His.

Após a precipitação dos compostos (**8**) a (**11**), as soluções mãe foram guardadas no frigorífico, durante algumas semanas. Conseguiu-se assim obter cristais dos compostos $(Arg)_{1.5}H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 10H_2O$ e $(Arg)_2H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 3H_2O$ com qualidade suficiente para serem sujeitos à difracção de raios-X de monocristal.

Finalmente, para as sínteses envolvendo o aminoácido Trp e os heteropolianíons do tipo Keggin $H_n[XM_{12}O_{40}] \cdot aq$ ($M = Mo, W$; $X = P$ e $n = 3$; $X = Si$ e $n = 4$), o procedimento foi ligeiramente diferente. Assim, após a adição da solução acídica contendo o AA à solução aquosa contendo o anião inorgânico, observou-se imediatamente a formação de um óleo. A solução foi por isso aquecida até se verificar a dissolução do mesmo óleo e arrefecida rapidamente. Com isto, conseguiu-se isolar pós de coloração verde (para os compostos que continham os aniões $[XMo_{12}O_{40}]^{n-}$) e arroxeadas (nos restantes casos).

A partir de análises termogravimétricas e análises elementares, chegou-se às fórmulas, $(Trp)_3H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 2H_2O$ (**24**), $(Trp)_3H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 2.5H_2O$ (**25**), $(Trp)_4H_4[SiMo_{12}O_{40}] \cdot 3H_2O$, (**26**) e $(Trp)_4H_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot 2.5H_2O$ (**27**).

Todos estes compostos são solúveis em dimetilsulfóxido (dmso). Também a água e o metanol são capazes de dissolver todos os compostos preparados, embora em menor extensão.

No caso das reacções no estado sólido, partiu-se dos mesmos reagentes: Arg, His, Trp e os heteropoliácidos de fórmula $H_n[XM_{12}O_{40}] \cdot aq$ ($M = Mo, W$; $X = P$ e $n = 3$; $X = Si$ e $n = 4$). A mistura e consequente moagem de um dos aminoácidos com cada um dos polioxometalatos num almofariz de ágata foi feita tendo em conta os resultados obtidos com a síntese por solução.

Nas sínteses com Arg, de cor branca, a adição dos heteropoliácidos numa proporção equivalente a metade da carga do anião e consequente moagem, observou-se a formação de uma pasta da mesma cor do polioxoácido utilizado – amarela para os POMs que continham Mo; branca nos restantes casos –. Quando as sínteses eram efectuadas com a His (de coloração branca), e nas mesmas condições que a Arg, já não se observou a formação de uma pasta, obtendo-se apenas um pó com uma coloração idêntica à do HPA utilizado.

Por último, durante a mistura e consequente moagem do Trp com um dos HPAs indicados – na proporção molar Trp:POM igual à carga do anião, observou-se sempre uma mudança de cor e a formação de uma pasta, tendo estes dois fenómenos ocorrido simultaneamente. Neste último conjunto de sínteses, os compostos finais que continham Mo, apresentavam uma coloração esverdeada, ao passo que os que continham W, adquiriram uma cor lilás – na reacção do Trp com o PW_{12} – ou rosada – caso da reacção do Trp com o SiW_{12} .

Com o auxílio das análises termogravimétricas efectuadas, foi possível estabelecer as fórmulas dos compostos obtidos, a saber: $(Arg)_{1.5}H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 5H_2O$ (**12**), $(Arg)_{1.5}H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 7H_2O$ (**13**), $(Arg)_2H_4[SiMo_{12}O_{40}] \cdot 12H_2O$ (**14**) e $(Arg)_2H_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot 3.5H_2O$ (**15**), para os compostos com Arg; $(His)_{1.5}H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 5H_2O$ (**20**), $(His)_{1.5}H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 7H_2O$ (**21**), $(His)_2H_4[SiMo_{12}O_{40}] \cdot 12H_2O$ (**22**) e $(His)_2H_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot 4H_2O$ (**23**), para os que foram obtidos com His; e $(Trp)_3H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 4H_2O$ (**28**), $(Trp)_3H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 5H_2O$ (**29**), $(Trp)_4H_4[SiMo_{12}O_{40}] \cdot 7H_2O$, (**30**) e $(Trp)_4H_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot 5H_2O$ (**31**).

2. Caracterização espectroscópica

2.1. Espectroscopia de absorção do infravermelho

Todos os **espectros de absorção de infravermelho (IV)** dos compostos (8) a (31), apresentam as bandas características dos aniões Keggin na zona dos $1100\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 4.1 a Fig. 4.3 e Tab. 4.1 a Tab. 4.3), devidas às distensões das vibrações X-O, M=O e M-O-M ^[2, 3, 4]. Nas mesmas figuras, observa-se ainda um segundo conjunto de bandas, de intensidade média ou forte na zona $1800\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ e um terceiro conjunto acima dos 2500 cm^{-1} . Estes dois grupos são devidos à presença do ligando orgânico e dos grupos NH e OH, respectivamente.

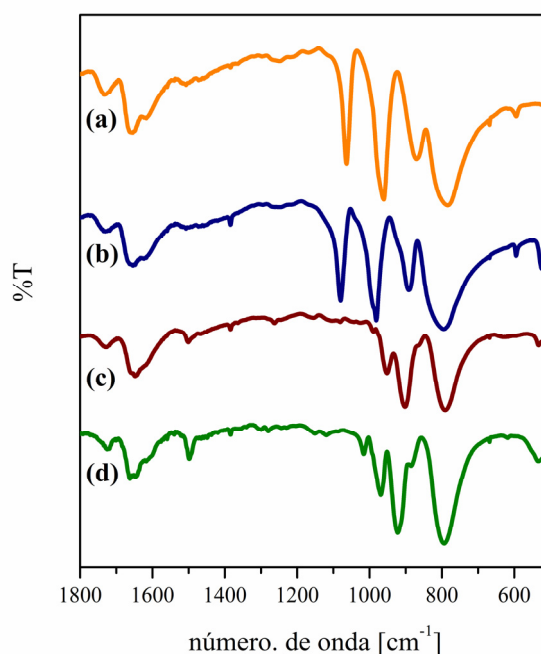


Fig. 4.1 – Espectros de infravermelho dos compostos **(a)** $(\text{Arg})_{1.5}\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (8); **(b)** $(\text{Arg})_{1.5}\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (9); **(c)** $(\text{Arg})_2\text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (10); **(d)** $(\text{Arg})_2\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ (11).

Tab. 4.1 – Bandas dos espectros de absorção de infravermelho dos vários compostos
(Arg)_{1.5}H₃[PMo₁₂O₄₀]·H₂O (8), (Arg)_{1.5}H₃[PW₁₂O₄₀]·2H₂O (9), (Arg)₂H₄[SiMo₁₂O₄₀]·H₂O (10) e
(Arg)₂H₄[SiW₁₂O₄₀] (11).

Composto	(8)	(9)	(10)	(11)	Arg
$\nu_{\text{distensão}}(\text{C=O})$	1729 (médio)	1730 (fraco)	1729 (médio)	1725 (médio)	1683 (médio)
$\nu_{\text{distensão}}(\text{C=N})$	1654 (forte)	1654 (forte)	1647 (forte)	1650 (forte)	1646 (médio)
$\nu_{\text{flexão sim}}(\text{N-H})$	1617 (fraco)	1619 (fraco)	1617 (fraco)	1617 (fraco)	1619 (médio)
$\nu_{\text{flexão assim}}(\text{N-H})$	1507 (fraco)	1498 (médio)	1500 (médio)	1498 (médio)	
$\nu(\text{X-O}_d)$	1063 (forte)	1079 (mforte)	903 (mforte)	921 (forte)	
$\nu_{\text{as}}(\text{M-O}_d)$	960 (forte)	980 (mforte)	952 (médio)	970 (forte)	
$\nu_{\text{as}}(\text{M-O}_b\text{-W})$	869 (mforte)	893 (forte)	864 (ombro)	887 (ombro)	
$\nu_{\text{as}}(\text{M-O}_c\text{-M})$	783 (mforte)	800 (mforte)	789 (mforte)	794 (mforte)	

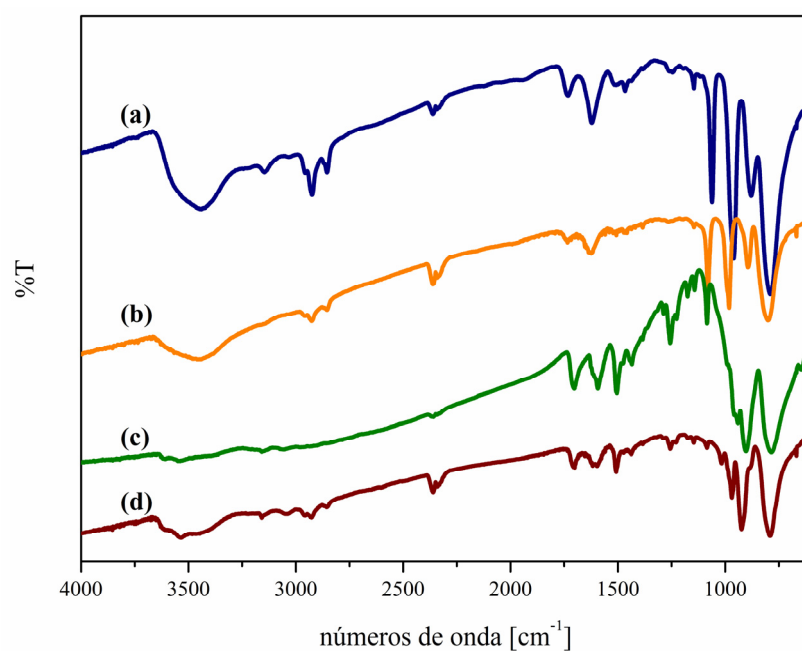
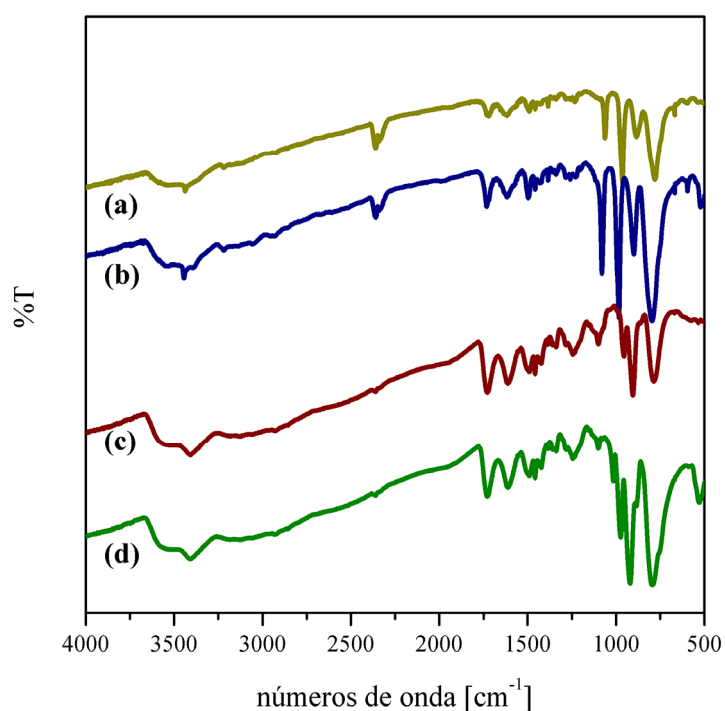


Fig. 4.2 – Espectros de Infravermelho dos compostos (a) (His)_{1.5}H₃[PMo₁₂O₄₀]·6H₂O (16); (b) (His)_{1.5}H₃[PW₁₂O₄₀]·3.5H₂O (17); (c) (His)₂H₄[SiMo₁₂O₄₀] (18); (d) (His)₂H₄[SiW₁₂O₄₀] (19)

Tab. 4.2 – Bandas dos espectros de absorção de infravermelho dos compostos $(\text{His})_{1.5}\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (16), $(\text{His})_{1.5}\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ (17), $(\text{His})_2\text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$, (18) e $(\text{His})_2\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ (19).

Composto	(16)	(17)	(18)	(19)	His
$\nu_{\text{distensão}}(\text{N-H})$	2855 (fraca)	2855 (fraca)		2855 (fraca)	2885 (forte)
$\nu_{\text{distensão}}(\text{C=O})$	1731 (média)	1735 (fraca)	1704 (média)	1704 (média)	1683 (médio)
$\nu_{\text{flexão, sim}}(\text{N-H})$	1622 (forte)	1624 (forte)	1617 (ombro)	1622 (forte)	1619 (médio)
$\nu_{\text{flexão, assim}}(\text{N-H})$	1507 (fraca)		1507 (média)	1508 (média)	
$\nu(\text{X-O}_d)$	1062 (forte)	1080 (mforte)	903 (mforte)	924 (forte)	
$\nu_{\text{as}}(\text{M-O}_d)$	960 (forte)	983 (mforte)	941 (médio)	969 (forte)	
$\nu_{\text{as}}(\text{M-O}_b\text{-W})$	879 (mforte)	894 (forte)	864 (ombro)	887 (ombro)	
$\nu_{\text{as}}(\text{M-O}_c\text{-M})$	790 (mforte)	800 (mforte)	784 (mforte)	794 (mforte)	

**Fig. 4.3 – Espectros de infravermelho dos compostos (a) $(\text{Trp})_3\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (24); (b) $(\text{Trp})_3\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (25); (c) $(\text{Trp})_4\text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (26); (d) $(\text{Trp})_4\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (27).**

Tab. 4.3 – Bandas dos espectros de absorção de infravermelho dos compostos (Trp)₃H₃[PMo₁₂O₄₀]·2H₂O (24), (Trp)₃H₃[PW₁₂O₄₀]·2.5H₂O (25), (Trp)₄H₄[SiMo₁₂O₄₀]·3H₂O, (26) e (Trp)₄H₄[SiW₁₂O₄₀]·2.5H₂O (27).

Composto	(24)	(25)	(26)	(27)	Trp
$\nu_{\text{distensão}}(\text{C=O})$	1726 (média)	1731 (fraca)	1726 (média)	1728 (média)	1683 (médio)
$\nu_{\text{distensão}}(\text{C=N})$					1646 (médio)
$\nu_{\text{flexão, sim}}(\text{N-H})$	1612 (forte)	1611 (forte)	1617 (forte)	1615 (médio)	1619 (médio)
$\nu(\text{X-O}_d)$	1063 (forte)	1080 (mforte)	903 (mforte)	921 (forte)	
$\nu_{\text{as}}(\text{M-O}_d)$	964 (forte)	984 (mforte)	941 (médio)	974 (forte)	
$\nu_{\text{as}}(\text{M-O}_b\text{-W})$	884 (mforte)	901 (forte)	864 (ombro)	885 (ombro)	
$\nu_{\text{as}}(\text{M-O}_c\text{-M})$	780 (mforte)	796 (mforte)	784 (mforte)	795 (mforte)	

Olhando agora para a zona entre os 1800 e os 1200 cm^{-1} , podemos observar uma banda a cerca de 1730 cm^{-1} , uma a duas bandas entre os 1700 e os 1600 cm^{-1} e ainda uma banda a cerca de 1500 cm^{-1} (ver Tab. 4.1 a Tab. 4.3). Destas, a banda a 1730 cm^{-1} é devida à presença ao grupo -COOH^[5]. Esta atribuição é corroborada pelo facto de as sínteses terem sido feitas sempre em meio extremamente ácido (pH ~1), logo abaixo do pK_{COOH} de qualquer um dos AAs utilizados: $\text{pK}_{\text{COOH}}(\text{Arg}) = 2.0$; $\text{pK}_{\text{COOH}}(\text{His}) = 1.8$; $\text{pK}_{\text{COOH}}(\text{Trp}) = 2.4$ ^[1].

Confirmada a existência do grupo carboxílico, sabemos já que grupo amina se encontra protonado, pois o $\text{pK}_{\text{NH}_3^+} \gg \text{pK}_{\text{COOH}}$ ^[1]. Por outro lado, uma vez que a cadeia lateral da Arg e da His possuem grupos facilmente protonáveis – guanidilo e imidazolilo, respectivamente –, é de supor que também esta se encontre protonada. De notar que para o Trp não se espera a protonação da cadeia lateral, pois tal, a acontecer, iria destruir a aromaticidade do grupo indolilo. A formação de catiões $\text{H}_2\text{Arg}^{2+}$ e $\text{H}_2\text{His}^{2+}$ é algo que, apesar de inesperado, não é novidade, já que uma busca pela literatura existente permite encontrar compostos em que qualquer um destes AAs aparece na forma diprotonados^[6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15].

Quanto às bandas referentes às ligações N – H, vamos encontra-las acima dos 2800 cm^{-1} e no intervalo dos 1500-1650 cm^{-1} . De acordo com a literatura, a frequência de elongação N – H do grupo NH_2 encontra-se, entre os 3000 e os 3200 cm^{-1} ^[14, 16, 17,]. De acordo com Ramajothi e Dhanuskodi^[17, 18], a protonação deste grupo, provoca um desvio para a zona dos 3140-3150 cm^{-1} , zona onde se pode observar a $\nu_{\text{sim}}(\text{NH}_3^+)$ dos compostos (20) a (23). As deformações da ligação N – H vão aparecer a 1625-1615 cm^{-1} (flexão assimétrica) e a 1515-1505 (flexão simétrica)^[14, 17, 19, 20]. Nos espectros obtidos, podemos encontrar pelo menos a banda referente à flexão assimétrica da ligação NH_3^+ . No entanto, também a banda relativa à flexão da molécula de água se observa a *ca.* de 1625 cm^{-1} ^[20], pelo que a banda observada nesta posição pode ser devida a ambas as ligações.

No que diz respeito à cadeia lateral específica de cada aminoácido, foi possível detectar a distensão da ligação C=N a 1654 cm^{-1} , correspondente ao grupo guanidilo da

Arg^[19]; já no que diz respeito à His, a cadeia lateral contém um grupo imidazolilo, grupo esse cuja ligação N – H aparece a 2855 cm⁻¹ [21]. Não se conseguiu, no entanto, verificar por esta técnica, a protonação da cadeia lateral.

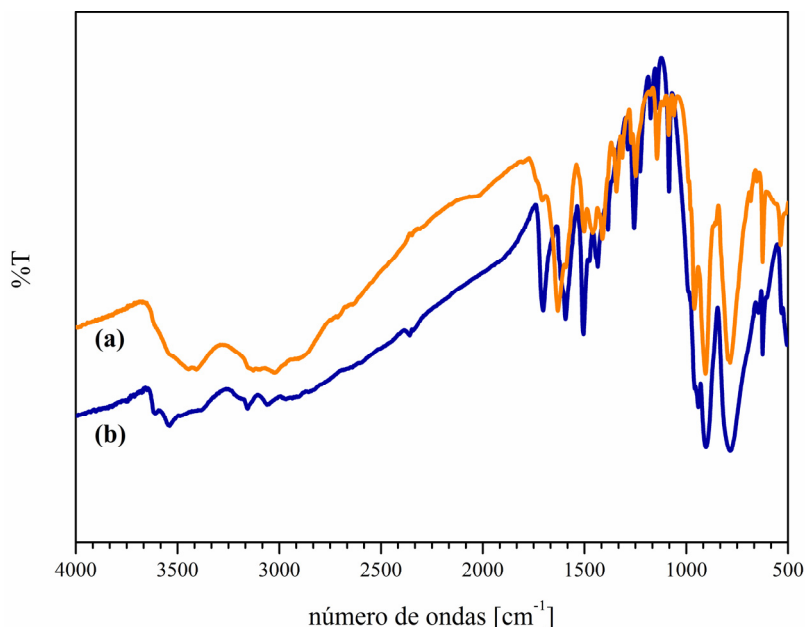


Fig. 4.4 – Espectros de absorção de infravermelho dos compostos (a) (His)₂H₄[SiMo₁₂O₄₀] (18); (b) (His)₂H₄[SiMo₁₂O₄₀] · 12H₂O (22).

Por fim, falta referir que os espectros de absorção de IV obtidos para os compostos (8) a (11), (16) a (19) e (24) a (27) – obtidos a partir de uma solução – são idênticos aos obtidos para os compostos (12) a (15), (20) a (23) e (28) a (31) – obtidos por moagem dos reagentes –, respectivamente, com a exceção da zona acima dos 2800 cm⁻¹. Como já foi acima referido, tal zona corresponde às vibrações de distensão O-H e N-H, pelo que a diferente forma das bandas, sugere que os compostos obtidos por cada um dos métodos são diferentes (Fig. 4.4).

2.2. Ressonância Magnética Nuclear

Todos os **espectros de RMN de próton**, obtidos em dms_o-d₆, para os compostos (8) a (11), (16) a (19) e (24) a (27) apresentam os picos devidos às unidades orgânicas respectivas: Arg para a primeira série; His no caso da segunda; e Trp na última. Assim sendo, são apresentados dois espectros de RMN, o primeiro representativo da série da Arg (Fig. 4.5) o segundo, da série do Trp (Fig. 4.6).

Uma análise mais detalhada dos espectros permitiu encontrar, para além dos picos correspondentes ao solvente – um singuleto a $\delta = 2.5$ ppm – e das águas de hidratação – uma banda larga a $4 < \delta < 3$ ppm – um conjunto de picos comuns a todas as estruturas e que correspondem à estrutura genérica do aminoácido, nomeadamente, um singuleto a $\delta =$

4.2 ppm, correspondente ao próton do grupo C-H do carbono alfa, e o sinal correspondente ao próton do grupo carboxílico, respectivamente. O primeiro, encontra-se desviado para campo baixo devido à proximidade de um grupo carboxílico e de um grupo amina; o segundo, varia de aminoácido para aminoácido, encontrando-se a $\delta = 11$ ppm para os compostos que contêm Trp; $\delta = 9.0$ para os que têm His; e a $\delta = 8.2$ ppm para os que apresentam a Arg^[18, 22].

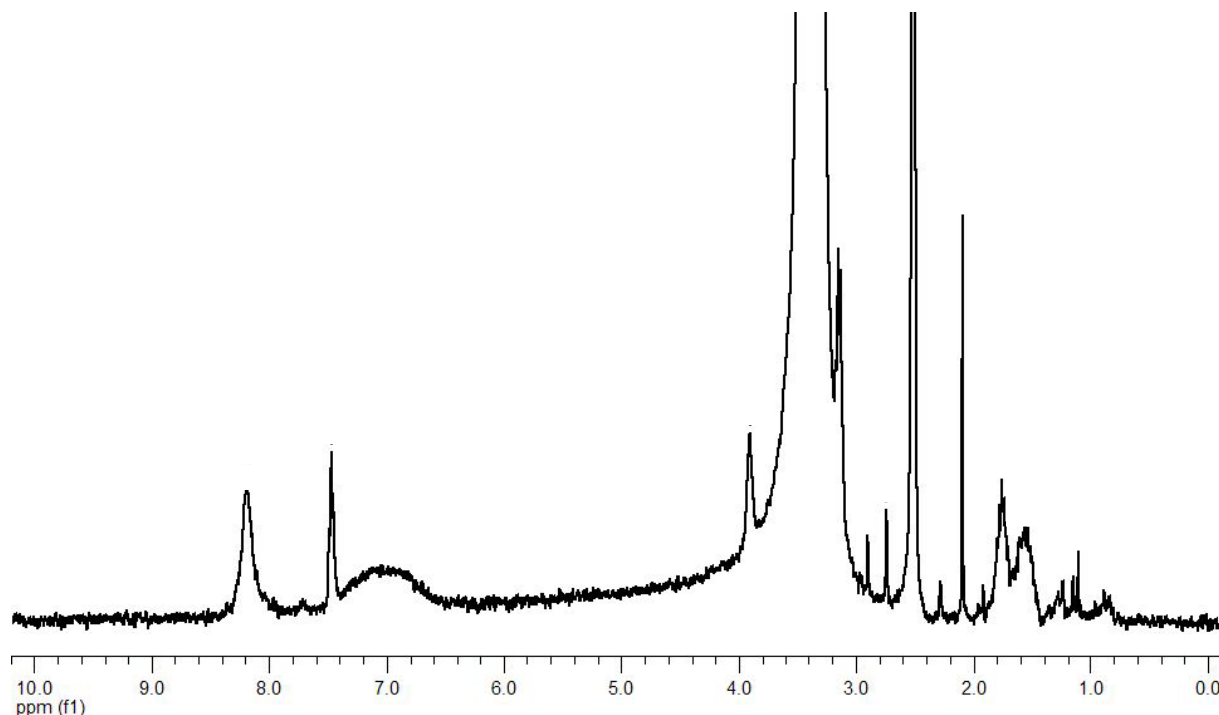


Fig. 4.5 – Espectro de RMN ¹H do composto (Arg)_{1.5}H₃[PW₁₂O₄₀]· 2H₂O (9) em dmsd₆.

Olhando em particular para os espectros da Arg (Fig. 4.5), podemos observar um sinal a $\delta = 7.5$ ppm e um segundo a $\delta = 7.0$ ppm, devido à protonação dos grupos -NH_3^+ e $\text{-(NH}_2)_2^+$, respectivamente^[22]. Esta atribuição foi feita tendo em conta que o espectro da Arg neutra no mesmo solvente não apresentava estes picos, pelo que eles estão ligados à protonação da molécula. Conclui-se assim que a molécula Arg se encontra protonada não só nos grupos carboxílico e amina, o que daria origem ao catião HArg^+ , mas também no grupo guanidilo, pelo que estamos perante um catião $\text{H}_2\text{Arg}^{2+}$, tal como os espectros de IV já sugeriam.

Quando nos deslocamos para campo alto e, para além dos sinais já discutidos, encontramos o sinal correspondente à ligação -NH do grupo guanidilo (a 3.9 ppm), sendo os restantes sinais atribuídos aos vários grupos -CH_2 que compõem a molécula^[22].

No que diz respeito ao conjunto de espectros obtidos para os compostos (16) a (19), podemos observar para além dos sinais já comentados, mais 3 sinais: dois a campo alto e um a campo baixo. O primeiro é um singuleto, situado a $\delta = 3.8$ ppm e corresponde à ligação C-H entre o anel imidazole e a estrutura genérica do AA. Já o segundo, corresponde ao próton do grupo N-H do anel imidazole e provoca uma banda larga a $\delta = 8.4$ ppm^[18, 22].

Por fim, nos espectros relativos ao conjunto aos compostos **(24)** a **(27)**, (Fig. 4.6) e, para além dos sinais relativos à estrutura genérica, podemos observar um sinal a $\delta = 8.1$ ppm, relativo ao grupo N-H do anel aromático do aminoácido. Entre a $7 < \delta < 8$ ppm, observa-se um conjunto de picos – constituído por 3 dupletos (a $\delta = 7.4$ e 7.6 ppm) e 2 tripletos (a $\delta = 7.0$ e 7.1 ppm) – relativos às ligações C-H do anel aromático.

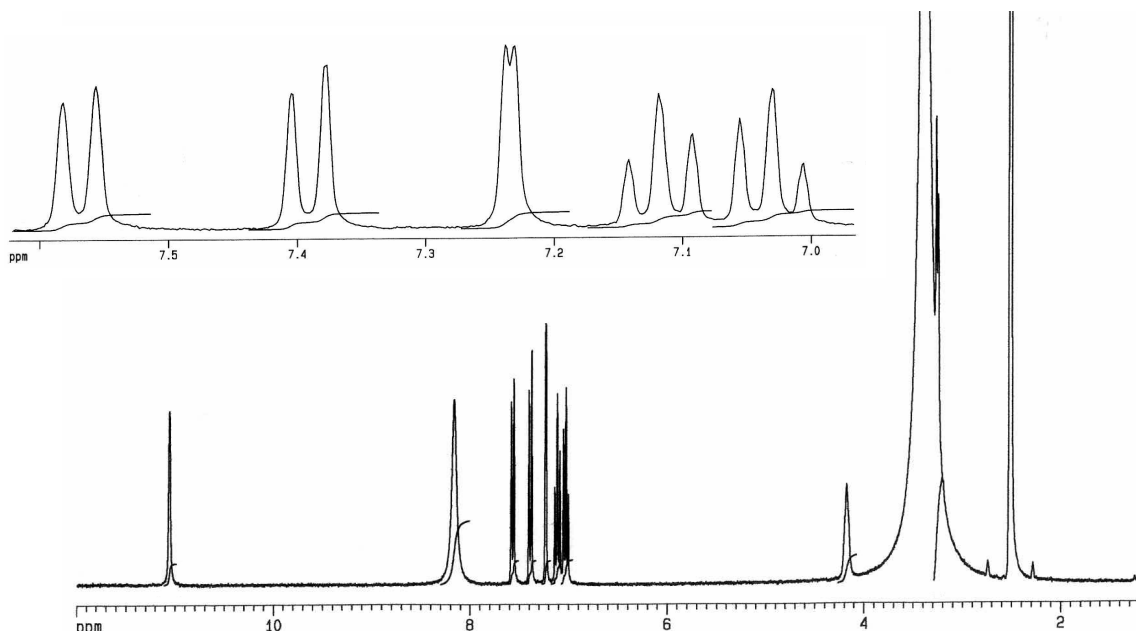


Fig. 4.6 – Espectro de RMN ^1H do composto $(\text{Trp})_3\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (**25**) em dmso-d_6 .

Os espectros de RMN de ^{31}P em dmso-d_6 obtidos para os compostos **(8)** e **(9)**, **(16)** e **(17)** e **(20)** e **(21)** – correspondentes aos vários compostos que contêm aniões com P obtidos pelo método de solução – apresentaram um único pico a valores entre os -2.9 e os -3 ppm (para os aniões $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$) e a cerca de -14.5 ppm para os aniões $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$. Tais valores são concordantes com o que se encontra na literatura para os espectros de outros compostos contendo aniões Keggin em dmso ^[3, 4].

No que diz respeito aos espectros de MAS-RMN de ^{31}P para os compostos obtidos por síntese em fase sólida, os resultados são apresentados na Tab. 4.4.

Tab. 4.4 – Resultados de MAS-RMN de ^{31}P para os compostos $(\text{Arg})_{1.5}\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**12**), $(\text{Arg})_{1.5}\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**13**), $(\text{His})_{1.5}\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**20**), $(\text{His})_{1.5}\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**21**), $(\text{Trp})_3\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**28**) e $(\text{Trp})_3\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**29**)

POM	δ [ppm]	POM	δ [ppm]
$\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$	- 4.0	$\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	-14.9
$(\text{Arg})_{1.5}\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (12)	-3.8	$(\text{Arg})_{1.5}\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (13)	-15.2
$(\text{His})_{1.5}\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (20)	-3.8	$(\text{His})_{1.5}\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (21)	-15.2
$(\text{Trp})_3\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (28)	-1.4		
	-3.9		

Como se pode observar, o processo de moagem dos heteropoliácidos do tipo Keggin com os vários aminoácidos, produziu compostos cujo espectro de MAS-RMN de ^{31}P apresenta um desvio muito pequeno quando comparados com os espectros dos heteropoliácidos. Tal significa que o ambiente electrónico do átomo de P não se alterou. No entanto, para o composto contendo Trp, (28), observa-se ainda um segundo pico a $\delta = -1.4$ ppm, o que indica que o polianião apresenta 2 ambientes diferentes, sendo este pico, provavelmente indicativo de uma redução.

2.3. Espectroscopia de Ultravioleta visível

Em todos os espectros de **reflectância difusa (RD)** obtidos para os vários compostos preparados com a Arg, a His e o Trp, é possível observar uma banda assimétrica localizada entre os 300 e os 400 nm. O posicionamento desta banda é indicativo de um fenómeno de transferência de carga devido à presença dos heteropoliácidos, uma vez que nenhum dos aminoácidos utilizados apresenta absorção acima dos 300 nm. No entanto, o tipo de banda observado é característico de cada AA.

Na Fig. 4.7, apresenta-se os espectros de RD para um dos sistemas Arg/POM e His/POM, uma vez que estes espectros são representativos do comportamento verificado em toda a série.

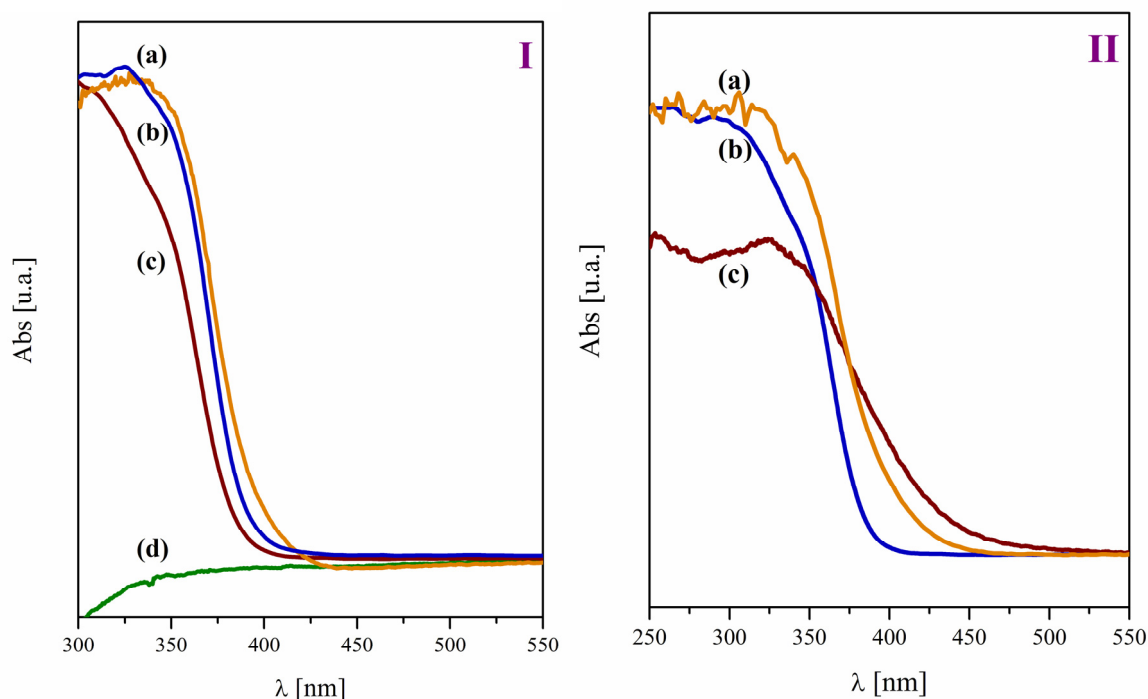


Fig. 4.7 – Espectros de reflectância difusa dos compostos obtidos por associação da Arg e da His ao $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. **I:** (a) $(\text{Arg})_{1.5}\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (13); (b) $(\text{Arg})_{1.5}\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (9); (c) $[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$; (d) Arg. **II:** (a) $(\text{His})_{1.5}\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ (17); (b) $[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$; (c) $(\text{His})_{1.5}\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (21).

Em ambas os casos, é possível observar que estamos perante um fenómeno de transferência de carga. No caso dos compostos **(8)** a **(15)**, a banda encontra-se centrada entre os 300-320 nm, observando-se um pequeno desvio para maiores comprimentos de onda, quando se faz a comparação com o sal de tetrabutilamónio (TBA) do heteropolianião respectivo. Em todos os compostos, observa-se um prolongamento da banda para a região do visível, sendo o $\lambda_0 = 435\text{-}450$ nm para os compostos contendo W e de 525-540 para os compostos com Mo.

Um resultado interessante destes espectros é o de que os compostos **(12)** a **(15)**, resultantes da moagem dos reagentes, apresentam sempre maiores desvios quando comparados com os sais de TBA dos heteropoliácidos. Estes desvios verificam-se tanto para o λ_{max} como para o λ_0 , embora sejam mais perceptíveis na zona da cauda, que apresenta uma forma ligeiramente diferente. Isto indica que a interacção entre as partes orgânica e inorgânica é sensivelmente mais forte para os compostos obtidos por métodos mecânicos, o que não será de todo inusitado, já que o próprio processo de preparação, ao não envolver solventes, acaba por levar a uma maior interacção entre as diferentes moléculas.

De um modo geral, o mesmo tipo de conclusões pode ser tirado quando o que está em análise são os espectros de RD dos compostos **(16)** a **(23)**, resultantes da combinação da His com os vários heteropoliácidos. Também aqui se observa um desvio para maiores comprimentos de onda, quando se coloca lado a lado os espectros de cada um dos compostos obtidos com o do respectivo sal de TBA; também aqui se nota um prolongamento da cauda para o visível e também aqui os espectros obtidos para os compostos preparados por moagem se encontram mais desviados do que os seus análogos preparados por solução.

No entanto, a interacção entre as diversas moléculas presentes nos nestes materiais aparenta ser maior do que para o caso anterior. Assim, a banda de transferência de carga aparece agora centrada entre os 250 e os 300 nm e a sua cauda é prolongada para a região do visível, sendo o λ_0 , agora, de 460-470 nm (para os compostos com W) e de 530-540 nm para os de Mo.

Em último, apresenta-se na Fig. 4.8 os espectros relativos aos compostos com Trp e o anião $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, representativo do conjunto de compostos obtidos por associação do Trp aos heteropoliácidos.

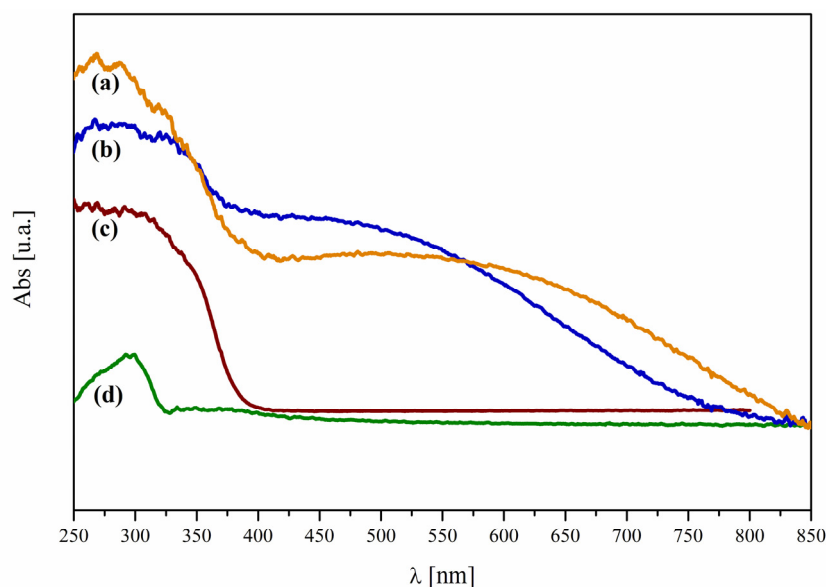


Fig. 4.8 – Espectros de reflectância difusa para os compostos (a) $(\text{Trp})_3\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (29); (b) $(\text{Trp})_3\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (25); (c) $(\text{TBA})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$; (d) Trp.

Como acontecia nos compostos com His, continua-se a ter uma banda de transferência de carga entre os 250 e os 300 nm. No entanto, esta banda, aparece agora acompanhada de um ombro na zona do visível, verificando-se uma absorção bastante significativa até um $\lambda \sim 850$ nm. Esta banda, devida a transições de intervalência do Mo ou W, apareceu em todos os compostos da série do Trp e indica que ocorreu um processo de transferência de carga tão elevado que levou à redução do polioxoanião^[23].

No que respeita à comparação entre os compostos obtidos por cada método, observa-se que, ao contrário dos casos anteriores, a banda de transferência de carga se encontra na mesma zona, não tendo sofrido nenhum desvio. Por outro lado, a cauda da banda devida a transições de intervalência encontra-se sempre desviada para maiores comprimentos de onda para os compostos obtidos por moagem, o que parece indicar que estes sofreram um processo de redução do polianião mais extenso do que os obtidos a partir de solução. Mais uma vez, tal aparenta ser coerente com uma mais íntima interação entre as partes orgânica e inorgânica, devido à não utilização de solventes no processo de síntese.

Em solução, e tal como já acontecia com os compostos com ureia, nenhuma das associações entre AAs e POMs se revela estável. Todos os **espectros de UV/vis** obtidos em etanol e dmsO, apresentam apenas a soma das bandas dos reagentes de partida nesses solventes.

3. Estudos térmicos

Em todas as **análises termogravimétricas** efectuadas para os compostos **(8)** a **(31)** o total da perda de massa está de acordo com a fórmula química proposta.

No caso dos compostos **(8)** a **(11)** e **(16)** a **(19)**, as fórmulas encontradas indicam claramente que a quantidade de material orgânico presente nos materiais sintetizados é inferior à esperada em 50%, o que é mais uma prova da diprotonação das moléculas orgânicas. Já no caso dos compostos obtidos por associação do Trp com os heteropoliácidos – compostos **(24)** a **(27)**, observou-se sempre um número de moléculas orgânicas igual à carga do heteropolianião, o que é indicativo de um catião monoprotonado.

Nos compostos obtidos por associação da Arg a um heteropoliácido, os resultados das análises termogravimétricas permitem identificar – para além da perda relativa às águas de cristalização, que se verifica sempre a temperaturas inferiores a 100 °C – duas grandes zonas de decomposição dos compostos estudados. A primeira, pertencente à parte orgânica – tem início por volta dos 190 °C, prolongando-se até aos 255 °C – e uma pertencente à parte inorgânica, com início a 270 °C, no caso dos compostos de Si, ou entre os 300 e os 350, para os restantes compostos (Fig. 4.9).

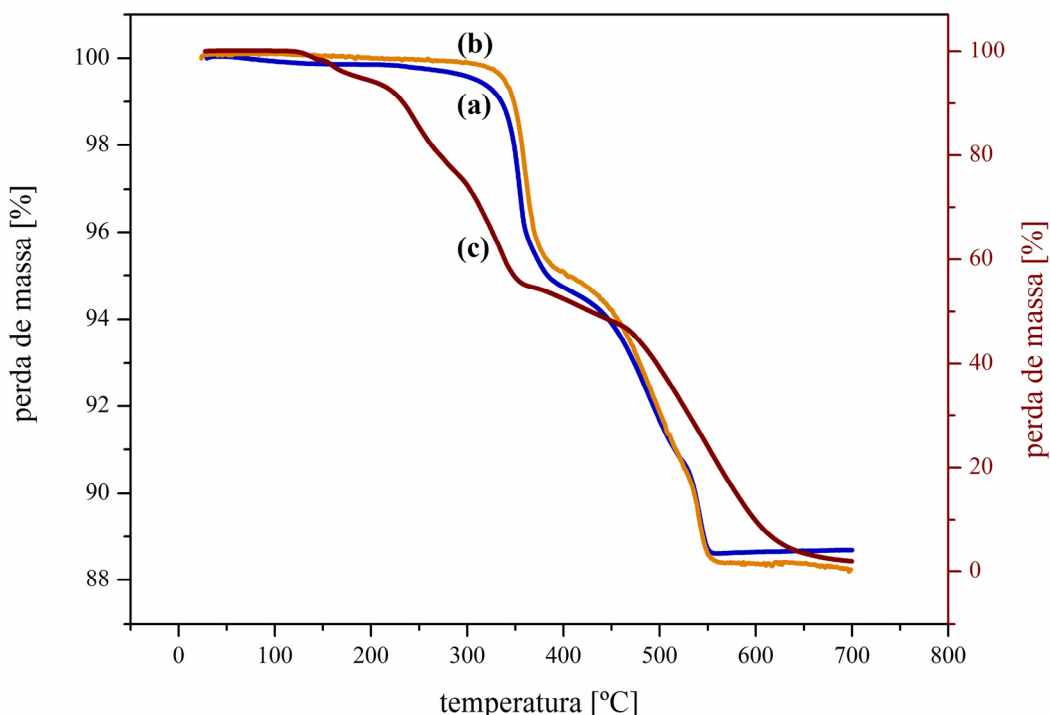


Fig. 4.9 – Termogramas de (a) $(\text{Arg})_2\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ (11); (b) $(\text{Arg})_2\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3.5 \text{H}_2\text{O}$ (15); (c) $\text{Arg} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$. O eixo correspondente à perda de massa de (a) e (b) é o da esquerda, ao passo que para a curva (c) o eixo se encontra à direita.

A comparação destes resultados com os obtidos para a queima da Arg (cuja temperatura de decomposição se situa nos 245 °C) ^[24] não sugere que a associação do

aminoácido ao POM se traduza num aumento de estabilidade térmica. No entanto, a protonação do aminoácido traduz-se, geralmente, numa diminuição da estabilidade térmica, já que estes compostos se decompõem a temperaturas entre os 65 °C – para o composto Arg-2HCl·H₂O – e os 190 °C – como acontece com o Arg-HCOOH [6]. Em particular, a zona de temperaturas a que ocorre a decomposição térmica de compostos em que a Arg aparece como um catião diprotonado situa-se entre os 65 e os 174 °C [6]. Tal indicia que a associação deste aminoácido aos ligandos Keggin acaba por ser vantajosa, pois verifica-se um aumento substancial da temperatura de decomposição do AA protonado em relação ao verificado na literatura.

A comparação entre os compostos obtidos a partir de uma solução com os obtidos por moagem não permite observar diferenças significativas (Fig. 4.9), pelo que se assume que apesar de a interacção entre as espécies inorgânica e orgânica ser diferente, tal não tem consequências na estabilidade térmica dos diferentes compostos.

Os compostos **(16)** a **(23)**, obtidos por adição da His a um HPA, apresentam um comportamento semelhante. Assim, observa-se primeiro a saída das águas de cristalização a temperaturas inferiores a 110 °C, quando estas estão presentes nos materiais obtidos (caso dos compostos com P), observando-se depois duas zonas de perdas de massa. Uma com início a 120 °C e término por volta dos 170 °C, que se atribuiu à decomposição da matéria orgânica e uma outra, com início a 280, para os compostos de Mo, ou entre 300 e 350 °C (nos restantes casos), correspondente à decomposição da parte inorgânica (Fig. 4.10).

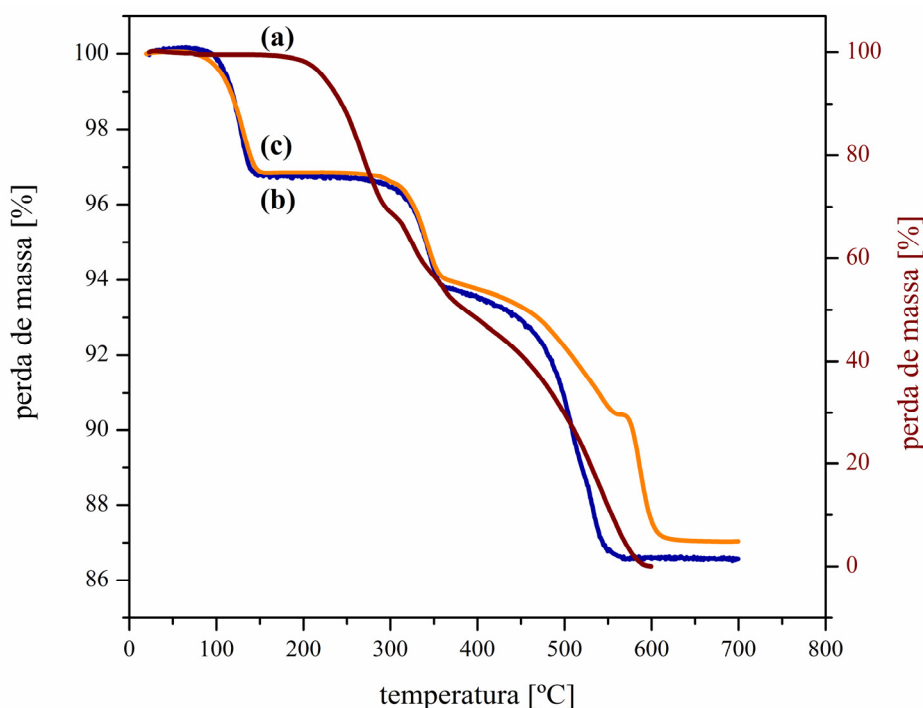


Fig. 4.10 – Termogramas de (a) His · HCl; (b) (His)₂H₄[SiW₁₂O₄₀] (19) ; (c) (His)₂H₄[SiW₁₂O₄₀] · 4H₂O (23) . O eixo da perda de massa de (a) é apresentado à direita; o dos restantes compostos, à esquerda.

Tal como acontecia no caso anterior, a comparação da estabilidade térmica deste conjunto de compostos com a do aminoácido na sua forma neutra (cuja decomposição se inicia a 282 °C) ^[24], não é favorável aos compostos preparados. Porém, a decomposição dos sais ácidos de His, que se processam a temperaturas compreendidas entre 171 e 280 °C ^[5, 15, 17, 18, 25], permite concluir que embora a estabilidade dos compostos **(16)** a **(19)** seja inferior à do aminoácido isolado, ela encontra-se em linha com a dos compostos referenciados na literatura (Fig. 4.10).

Ao fazer a comparação dos termogramas obtidos para o mesmo composto, mas por métodos diferentes (Fig. 4.10), não se observa grandes variações, pelo que a série de compostos **(16)** a **(19)** aparenta ter o mesmo comportamento térmico que a série **(20)** a **(23)**.

Por último, os termogramas obtidos para os compostos **(24)** a **(31)**. Tal como nos casos anteriores, as águas de cristalização saem sempre antes dos 110 °C.

Em relação aos compostos obtidos, o aminoácido decompõe-se no intervalo de 170 a 210 °C (no caso dos compostos de Mo) ou de 190 a 310 °C (compostos de W). A parte inorgânica, inicia a sua decomposição no mesmo intervalo de temperaturas que as descritas para as outras duas séries (Fig. 4.11).

Uma vez que na literatura não se encontraram referências a estudos térmicos a sais ácidos de Trp, apresenta-se apenas a comparação com o aminoácido na forma neutra. Nesta forma, a sua temperatura de decomposição anda à volta dos 260 °C, o que está em linha com o observado para os outros AAs estudados ^[24]. Se fizermos a comparação dos compostos resultantes da associação dos aniões de Keggin a este AA, esta associação não parece favorecer a estabilidade térmica.

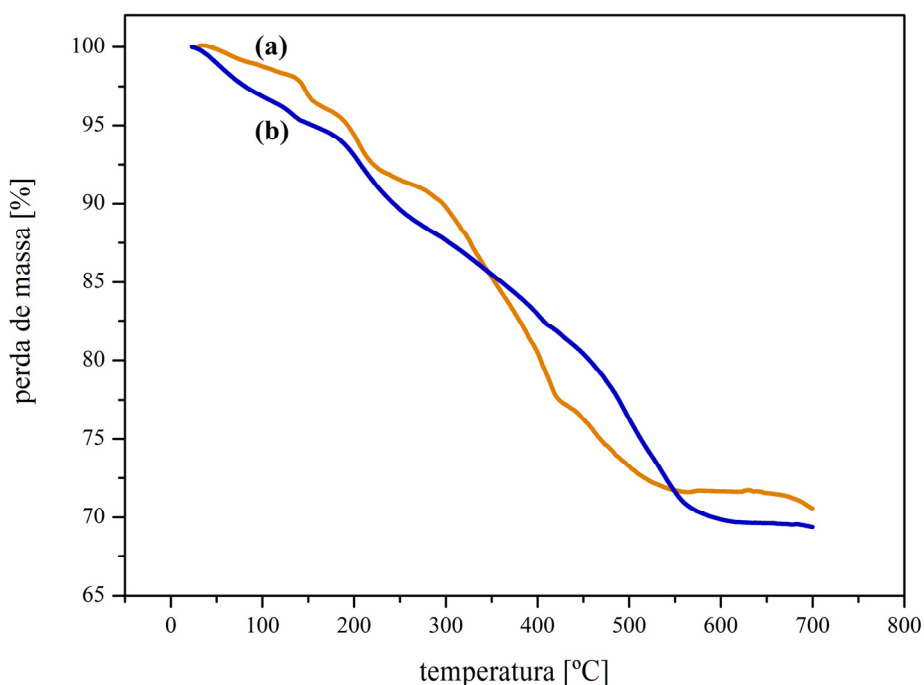


Fig. 4.11 – Termograma dos compostos (a) $(\text{Trp})_3\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (24) ; (b) $(\text{Trp})_3\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (28).

4. Difracção de raios-X

Em relação aos compostos (8) e (9) conseguiu-se obter cristais com qualidade suficiente para se efectuar a técnica da difracção de raios-X de monocristal. Para os restantes compostos, tal não foi possível, pelo que se apresenta apenas os difractogramas de pós.

4.1. Estrutura cristalina dos cristais de Arg

Foram obtidos cristais de $(\text{Arg})\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ e de $(\text{Arg})_{1.5}\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, por evaporação da solução mãe. Infelizmente, os cristais não possuíam qualidade suficiente para uma determinação da estrutura cristalina completa ao nível atómico. Designadamente, não foi possível refinar com parâmetros térmicos anisotrópicos os átomos de carbono, oxigénio e azoto do aminoácido.

As estruturas obtidas, apesar de apresentarem parâmetros de malha semelhantes (Tab. 4.5), não são isomorfas.

Tab. 4.5 – Dados cristalográficos dos cristais $(\text{Arg})\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ e $(\text{Arg})\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

Fórmula	$\text{C}_6\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O}_{45}\text{PW}_{12}$	$\text{C}_9\text{H}_{44}\text{Mo}_{12}\text{N}_6\text{O}_{53}\text{P}$
Massa Molecular	3108.500	2266.70806
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a [Å]	13.385(7)	13.2836(6)
b [Å]	13.525(8)	13.3134(6)
c [Å]	16.248(9)	16.0556(7)
α [°]	77.76(6)	72.791(4)
β [°]	66.34(6)	65.903(4)
γ [°]	75.79(6)	76.081(4)
Volume [Å ³]	2590.31	2495.24
Z	4	1
D_c [gcm ⁻³]	3.883	2.073
λ [Å]	0.71073 Å	0.71073 Å

A partir da determinação por raios-X do cristal constituído pelas moléculas orgânicas Arg e pelo anião $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, foi possível observar que a unidade assimétrica é constituída por uma molécula de Arg, por um anião PW_{12} e por três moléculas de água, originando a fórmula molecular $(\text{Arg})\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 4.12).

Dado estarmos na presença de uma entidade aniónica, o balanço de cargas da fórmula molecular exige a presença de três prótons, prótons esses que permanecem por determinar (tal como os hidrogénios da água).

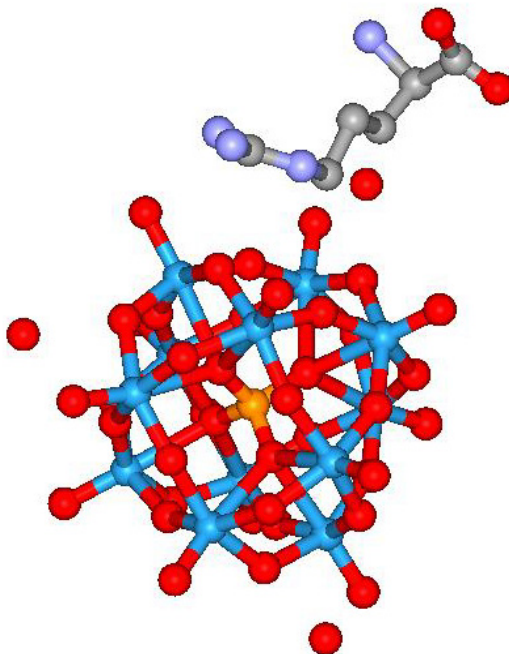


Fig. 4.12 – Estrutura assimétrica do cristal $(\text{Arg})\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

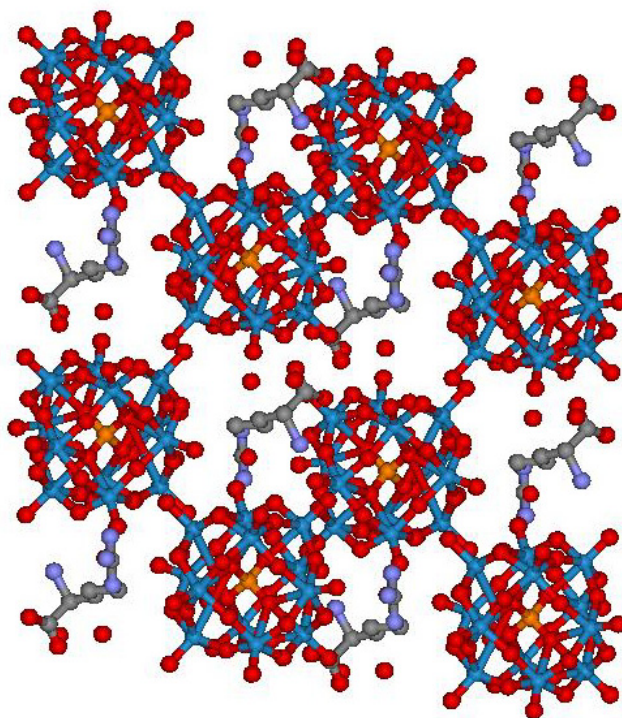


Fig. 4.13 – Estrutura cristalina do composto $(\text{Arg})\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, projectado ao longo do eixo cristalográfico a.

A célula unitária forma-se por agregação de duas destas estruturas, e apresenta uma estrutura centrossimétrica (Fig. 4.13), com o anião de Keggin rodeado pelas moléculas orgânicas e pelas moléculas de solvente.

O anião de Keggin apresenta a estrutura normal, composta por doze octaedros WO_6 ligados por cantos ou arestas e com o átomo de P ordenado e coordenado a quatro oxigénios num arranjo tetraédrico. A ausência de desordem do anião de Keggin não é muito vulgar em sais com aniões do tipo $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^n$, pois estes podem facilmente formar aniões pseudo-Keggin^[26, 27].

No que diz respeito às moléculas de Arg, observou-se a formação de um racemato, o que dadas as condições de síntese do composto – a $\text{pH} < 1.5$ – é um fenómeno já previsível (conforme o relatado no Capt. 1)^[22].

Por último, a existência de moléculas de solvente e de aminoácido à volta do catião, permite pensar no estabelecimento de pontes de hidrogénio entre todas as entidades presentes no cristal. Porém, a impossibilidade de determinar a posição cristalográfica de todos os protões passíveis de participar neste tipo de ligações, não nos permite uma análise ao tipo de interacções que se possam estabelecer.

Já os dados obtidos para o composto contendo o anião $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ e o aminoácido Arg, devido a uma maior desordem do cristal, vieram-se revelaram de mais difícil interpretação.

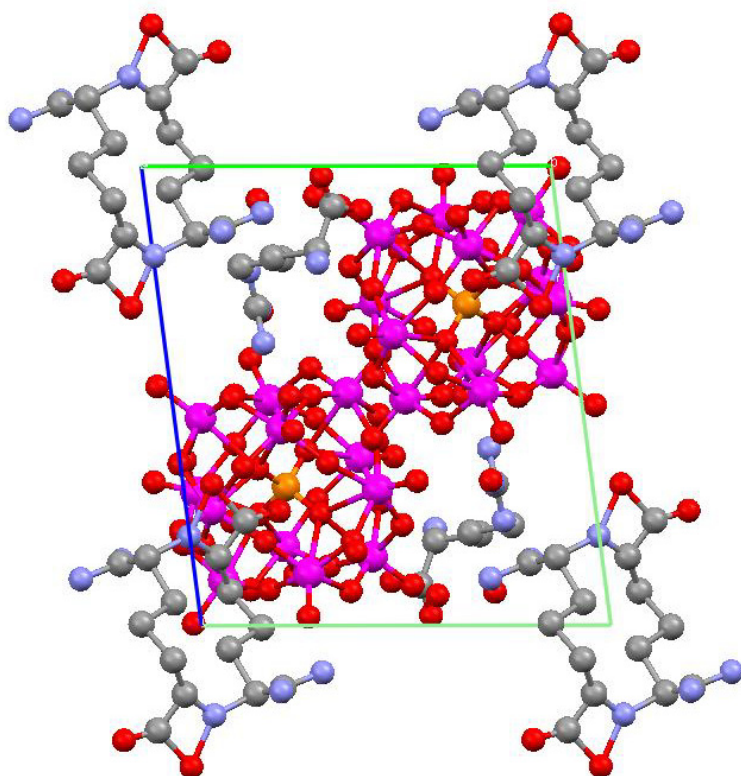


Fig. 4.14 - Representação da célula unitária do $(\text{Arg})\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, projectada ao longo do eixo cristalográfico *a*.

A estrutura cristalina deste segundo cristal – tal como o observado na Fig. 4.14 – é constituída a partir de uma célula composta por dois anões de Keggin, duas molécula de Arg e uma outra desordenada em posições alternativas. Estas últimas moléculas encontram-se localizadas nos vértices da célula unitária, enquanto que as restantes se encontram em posições gerais, obtendo-se assim a forma molecular $(\text{Arg})_{1.5}\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. O que é consistente com os dados experimentais já discutidos.

Tal como no caso anterior, não foi possível determinar a localização dos três protões exigidos pelo balanço de cargas da fórmula molecular, nem tão pouco os hidrogénios da água –, devendo-se esta impossibilidade à desordem do cristal.

Mais uma vez, o anião de Keggin apresenta a sua estrutura normal, com os seus doze octaedros MoO_6 ligados por cantos ou arestas e o heteroátomo coordenado tetraedricamente a quatro oxigénios.

Já com as moléculas orgânicas, volta-se a verificar a existência de um racemato, o que já seria de esperar, dado que as condições de síntese foram idênticas às seguidas para obter o cristal $(\text{Arg})\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

A impossibilidade de determinação da posição cristalográfica da Arg – para já não falar das dos protões e dos hidrogénios relativos às moléculas de solvente – impede-nos de apresentar uma análise das eventuais ligações de hidrogénio que se podem estabelecer entre qualquer uma das entidades presentes no cristal.

4.2. Estudos de difracção de raios-X de pós

No que diz respeito aos restantes compostos, fazendo a comparação dos difractogramas obtidos para cada um desses materiais com os dos compostos de partida observa-se uma única fase, diferente da dos difractogramas de ambos os reagentes. Tal vem confirmar a existência de um complexo aminoácido-POM. A título ilustrativo, apresenta-se os difractogramas de pós dos compostos **(15)** (Fig. 4.15), **(18)** (Fig. 4.16) e **(25)** (Fig. 4.17), bem como os difractogramas de pós dos respectivos materiais de partida. Tal observação é importante em particular para os compostos obtidos por métodos mecânicos, pois é mais uma prova de que houve uma reacção no estado sólido entre os aminoácidos e os HPA do tipo Keggin. Este tipo de reacção foi confirmado por Wang *et al.* ^[28], já este ano, com o AA tirosina e os HPAs PMo_{12} , PW_{12} e SiW_{12} .

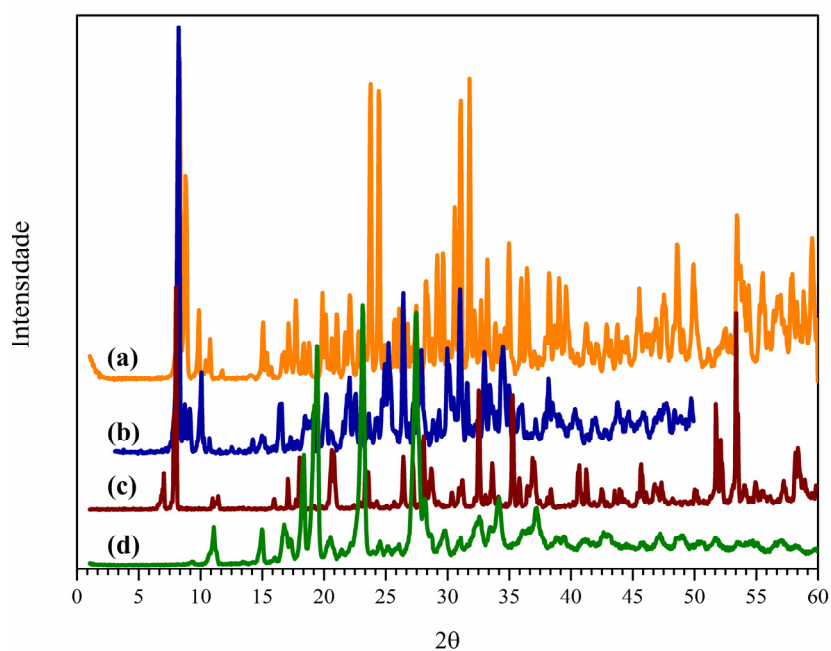


Fig. 4.15 – Difractograma dos compostos (a) $(\text{Arg})_2\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (15); (b) $(\text{Arg})_2\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ (11); (c) $\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$; (d) Arg.

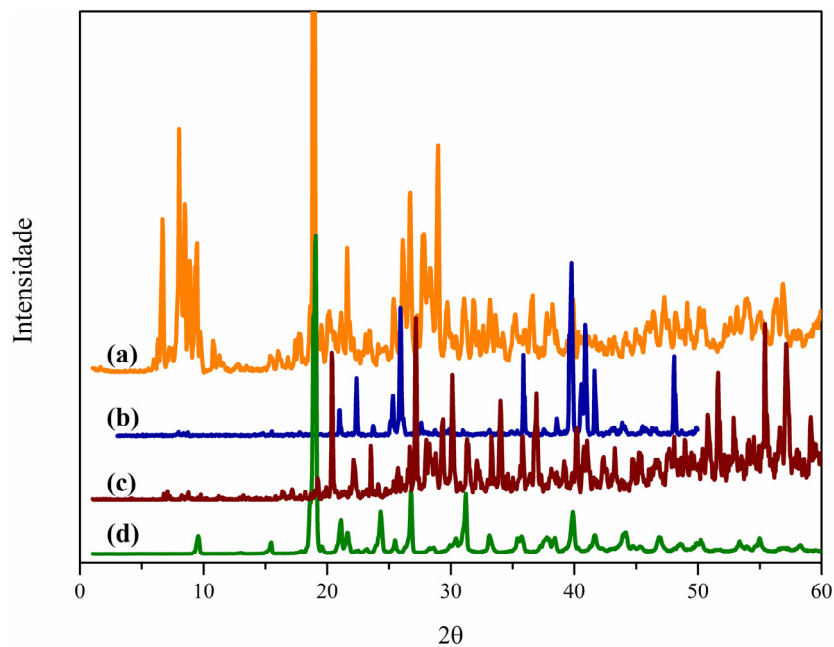


Fig. 4.16. – Difractogramas dos compostos (a) $(\text{His})_2\text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$ (18); (b) $(\text{His})_2\text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (22); (c) $\text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$; (d) His.

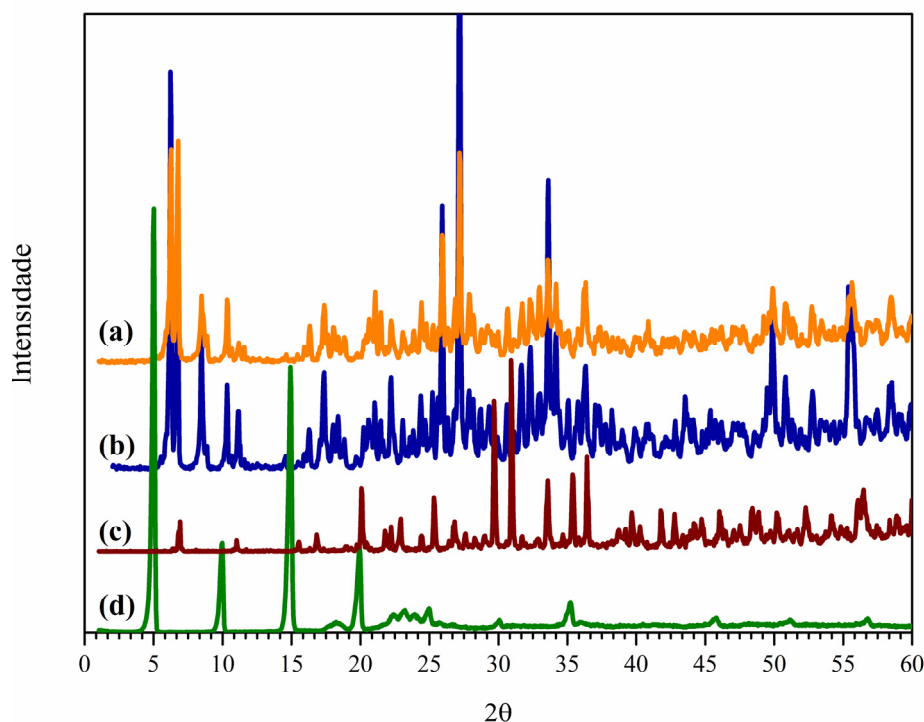


Fig. 4.17 – Difractogramas dos compostos (a) $(\text{Trp})_3\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (29); (b) $(\text{Trp})_3\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (25); (c) $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$; (d) Trp.

Também nas Fig. 4.15 a Fig. 4.17, é ainda possível observar os difractogramas tirados para os compostos resultantes de cada um dos métodos de preparação. Se, nas reacções com a Arg e a His, os difractogramas apresentam diferenças, consoante o método escolhido, já no caso do Trp, tal não se verifica, observando-se padrões semelhantes, mas com uma intensidade mais pequena. Isto sugere que os compostos obtidos por reacção da Arg ou da His com os POMs do tipo Keggin variam estruturalmente com o método utilizado, ao passo que com o Trp tal não acontece.

Finalmente, e como com o método convencional de preparação de materiais por solução, as reacções envolvendo a Arg e a His resultou na obtenção de compostos em que a quantidade de material orgânico (em número de moles) era metade da do inorgânico, tentou-se a moagem de cada um dos HPAs com um destes AAs, mas num rácio molar idêntico à carga do anião. De um modo geral, a reacção mecânico-química entre cada par AA-POM nestas condições, produziu um composto cujo difractograma de raios X é idêntico, embora com um grau de cristalinidade menor, aos compostos anteriores (Fig. 4.18). Também em nenhum caso, se verificou o aparecimento de uma segunda fase, correspondente ao AA (reagente em excesso), pelo que se pode inferir que embora não seja possível pelo método de solução (devido à modificação de, pelo menos, um dos reagentes) a moagem permite a obtenção de complexos AA-POM até um rácio igual à carga do anião para os casos estudados.

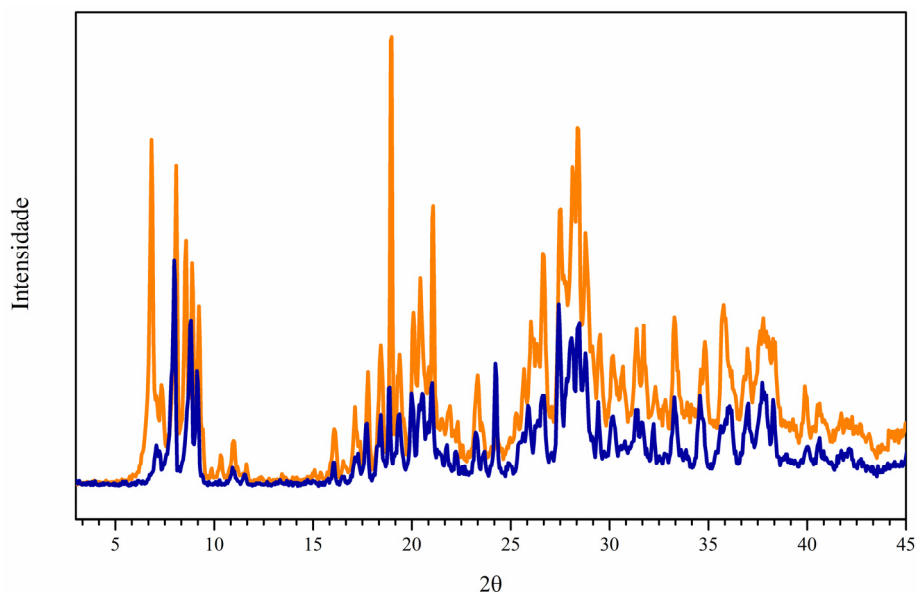


Fig. 4.18 – Difractogramas obtidos para uma mistura His:[PW₁₂O₄₀]³⁻ com um rácio molar de 1.5:1 (laranja) e 3:1 (azul).

5. Conclusões

A preparação de híbridos orgânicos/inorgânicos por associação de aminoácidos a heteropoliácidos do tipo Keggin é possível por ambos os métodos testados. No caso dos AAs Arg e His, verificou-se que a reacção por solução deu origem a compostos em que os AAs em questão apareciam diprotonados, ao passo que no caso do Trp, os compostos obtidos o AA está presente na forma monoprotonada. Este resultado pode ser explicado com a resistência à protonação do grupo indolilo da cadeia lateral do Trp, sob pena de destruir a sua aromaticidade.

Foi ainda verificada a possibilidade de, por moagem dos reagentes apropriados, se conseguir compostos com um rácio molar Arg:POM ou His:POM de 3:1, o que em solução, não se conseguiu obter.

Tal como já se tinha observado no capítulo anterior, também aqui se obtém compostos com estruturas diferentes, de acordo com o método de síntese escolhido. A única excepção foram os compostos obtidos com o Trp que, de acordo com os difractogramas de raios-X de pó, apresentam a mesma estrutura, seja qual for o método de preparação. Este resultado pode ter a ver com a facilidade de formação de pontes de hidrogénio, manifestamente superior para a Arg e a His, já que estes aminoácidos se apresentam diprotonados. Infelizmente, como não foi ainda possível obter cristais com qualidade suficiente se poder determinar a estrutura cristalina, esta hipótese ainda não pode ser comprovada.

Em termos de estabilidade térmica, e tanto quanto é possível saber, os compostos preparados apresentam uma estabilidade superior a outros materiais em que os AAs em

questão apareçam protonados, chegando-se mesmo a obter valores próximos dos obtidos para os aminoácidos na sua forma neutra. A associação destes POMs é assim vantajosa.

Por último, e de acordo com os espectros de absorção no ultravioleta/visível, a interação electrónica entre as partes orgânica e inorgânica, e de acordo com os espectros de reflectância difusa, parece evoluir no sentido $\text{Arg} < \text{His} < \text{Trp}$, ou seja, aumenta com o aumento do grupo aromático, ao ponto de, no caso do Trp, se verificar mesmo uma redução para os compostos que contêm Mo. A presença de sistemas extensos com electrões π desemparelhados, pode assim ser uma mais valia na pesquisa de novos sistemas com propriedades de transferência de carga.

6. Bibliografia

- ¹ D. Cascaval; C. Oniscu; A.-I. Galaction, “Selective separation of amino acids by reactive extraction”, *Biochem. Eng. J.* 7 (2001) 171 – 176;
- ² C. Rocchioli-Deltcheff; M. Fournier; R. Franck; R. Thouvenot, “Vibrational investigations of polyoxometalates. 2. Evidence for anion-anion interactions in molybdenum(VI) and tungsten(VI) compounds related to the Keggin structure”, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 207 – 216;
- ³ J. A. F. Gamelas, A. M. V. Cavaleiro, E. de Matos Gomes, M. Belsley, E. Herdtweck, “Synthesis, properties and photochromism of novel charge transfer compounds with Keggin anions and protonated 2,2'-biquinoline” *Polyhedron*, 21 (2002) 2537 – 2545;
- ⁴ I.C.M.S. Santos; S.L.H. Rebelo; M.S.S. Balula; R.R.L. Martins; M.M.M.S. Pereira; M.M.Q. Simões; M.G.P.M.S. Neves; J.A.S. Cavaleiro; A.M.V. Cavaleiro, “Association of Keggin-type anions with cationic meso-substituted porphyrins: synthesis, characterization and oxidative catalytic studies”, *J. Molec. Catal. A – Chem.* 231 (2005) 35 – 45;
- ⁵ H. Ratajczak; J. Barycki; A. Pietraszko; J. Baran; S. Debrus; M. May; J. Venturini, “Preparation and structural study of a novel nonlinear molecular material: the L-histidinium dihydrogenarsenate orthoarsenic acid crystal”, *J. Molec. Struct.* 526 (2000) 269 – 278;
- ⁶ A.M. Petrosyan; R.S. Feigelson; E.W. Van Stryland; R.P. Sukiasyan; H.A. Karapetyan, “New class of nonlinear optical crystals among arginine salts”, *Proc. SPIE*, 4751 (2002) 217 – 222 (e referências aí indicadas);
- ⁷ M.R. Silva; J.A. Paixão; A.M. Beja, “L-Argininium bis(trifluoroacetate)”, *Acta Cryst. E* 59 (2003), o1912 – 1914;
- ⁸ R. Ittyachan; P. Sagayaraj; B. Kothandapani, “L-Argininium bis(dihydrogen phosphate)”, *Acta Cryst. E* 59 (2003) 886 – 888;
- ⁹ S.S. Terzyan; H.A. Karapetyan; R.B. Sukiasyan; A.M. Petrosyan, “L-Arginine nitrates”, *J. Mol. Struct.*, 687 (2004) 111 – 117;
- ¹⁰ A.M. Petrosyan; H.A. Karapetyan; A.A. Bush; R.P. Sukiasyan, “Crystal structure and characterization of l-arginine dichloride monohydrate and L-arginine dibromide monohydrate”, *Mat. Chem. Phys.*, 84 (2004) 79 – 86;

- ¹¹ T.J. Kistenmacher; T. Sorrell, "Further conformational aspects of the amino-acid histidine: crystal and molecular structure of histidine dihydrochloride", *J. Chem. Crystallography* 4 (1974) 419 – 432;
- ¹² H. Ratajczak; J. Baran; J. Barycki; S. Debrus; M. May; A. Pietraszko; H. M. Ratajczak; A. Tramer; J. Venturini, "New hydrogen-bonded molecular crystals with nonlinear second-order optical properties", *J. Molec. Struct.* 555 (2000) 149 – 158;
- ¹³ N. Benali-Cherif; L. Benguedouar; A. Cherouana; L. Bendjeddou; H. Merazig, "L-Histidinium dinitrate", *Acta Cryst.* E58 (2002) o822-o824;
- ¹⁴ R. Ittyachan; P. Sagayaraj, "Growth and characterization of a new nonlinear optical L-histidine diphosphate single crystal", *J. Cryst. Growth* 249 (2003) 553 – 556;
- ¹⁵ V. Kannan, R. Bairava Ganesh, and P. Ramasamy, "Growth of new nonlinear optical crystals of hydrochlorides of l-histidine from solution", *Cryst. Growth Des.* (2006), *in press* (<http://dx.doi.org/10.1021/cg0601960>);
- ¹⁶ M. Rozenberg; G. Shoham; I. Reva; R. Fausto, "A correlation between the proton stretching vibration red shift and the hydrogen bond length in polycrystalline amino acids and peptides", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 2376 – 2383;
- ¹⁷ S. Dhanuskodi; J. Ramajothi, "Crystal growth, thermal and optical studies of L-histidine tetrafluoroborate: a semiorganic NLO material", *Cryst. Res. Technol.* 39 (2004) 592 – 597;
- ¹⁸ J. Ramajothi; S. Dhanuskodi, "Crystal growth, thermal and optical studies on phase matchable new organic NLO material for blue-green laser generation" *J. Cryst. Growth*, 289 (2006) 217 – 223;
- ¹⁹ A.S.H. Hameed; G. Ravi; M.D.M. Hossain; P. Ramasamy, "Growth and characterisation of L-arginine phosphate family crystals", *J. Cryst. Growth* 204 (1999) 333 – 340;
- ²⁰ K. Meera; R. Muralidharan; R. Dhanasekaran; P. Manyum; P. Ramasamy, "Growth of nonlinear optical material: L-arginine hydrochloride and its characterisation", *J. Cryst. Growth* 263 (2004) 510 – 516;
- ²¹ M. Rozenberg; G. Shoham; I. Reva; R. Fausto, "A correlation between the proton stretching vibration red shift and the hydrogen bond length in polycrystalline amino acids and peptides", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 2376 – 2383;
- ²² R. Morrison; R. Boyd, *Química Orgânica*, 13^a ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1996;
- ²³ M.T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer Verlag, Berlin, 1983, pp. 107 – 112;
- ²⁴ J.A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, 15th ed., McGraw-Hill, Inc., 1999, N.Y, pp 1.341;
- ²⁵ R. Ittyachan; P.C. Thomas; D.P. Anand; M. Palanichamy; P. Sagayaraj, "Growth and characterization of semiorganic non-linear optical LHB single crystal", *Mat. Chem. Phys.* 93 (2005) 272 – 276;
- ²⁶ H.T. Evans, Jr.; M.T. Pope, "Reinterpretation of five recent crystal structures of heteropoly and isopoly complexes: divanadodecamolybdophosphate, trivanadoenemolybdophosphate, "γ-dodecatungstophosphate", the dodecamolybdate-dodecamolybdomolybdate blue complex, and dihydrogen decavanadate", *Inorg. Chem.* 23 (1984) 501 – 504;

- ²⁷ Z. Han, G. Luan and E. Wang, “Synthesis, properties and crystal structure of a novel organic-inorganic hybrid constructed from tungstophosphoric acid and benzotriazole” *Trans. Metal Chem.* 28 (2003) 63 – 68;
- ²⁸ R.-Y. Wang; D.-Z. Jia; L. Zhang ; L. Liu; Z.-P. Guo; B.-Q. Li; J.-X. Wang, “Rapid Synthesis of Amino Acid Polyoxometalate Nanotubes by One-Step Solid-State Chemical Reaction at Room Temperature”, *Adv. Funct. Mat.* 16 (2006) 687 – 692;

Capítulo 5

ASSOCIAÇÕES DE HETEROPOLIÁCIDOS DO TIPO KEGGIN A DERIVADOS DE PIRIDINAS

1. SÍNTESE DOS COMPOSTOS	97
2. CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA	98
2.1. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE INFRAVERMELHO	98
2.2. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	101
2.3. ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA/VÍSEL	103
3. ESTUDOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	106
3.1. ESTRUTURA CRISTALINA DO $(2A5NP)_4H_3[PMO_{12}O_{40}] \cdot 2.5 H_2O \cdot 0.5 C_2H_5OH$	106
3.2. ESTUDOS DE DIFRAÇÃO DE PÓS DE RAIOS-X	109
4. ESTABILIDADE TÉRMICA	112
5. CONCLUSÕES	115
6. BIBLIOGRAFIA	116

Os resultados aqui apresentados versam sobre a associação de dois derivados piridínicos a heteropoliácidos do tipo Keggin. As moléculas utilizadas neste caso, foram a 2-amino-5-nitropiridina (2A5NP) e a 2-(2-aminoetilamino)-5-nitropiridina (2AEA5NP).

Foram seguidos os dois tipos de síntese, que tem vindo a ser aplicados ao longo deste trabalho: o de solução e a moagem dos reagentes. Foram ainda testados vários rácios catião:POM para cada um dos métodos. No final, e dependendo das condições de síntese, obtiveram-se materiais com propriedades distintas.

1. Síntese dos compostos

A adição da 2-amino-5-nitropiridina, em etanol absoluto, a qualquer um dos HPA estudados, de fórmula $H_n[XM_{12}O_{40}] \cdot aq$ ($M = Mo, W$; $X = P$ e $n = 3$; $X = Si$ e $n = 4$), dissolvidos no mesmo solvente e uma proporção molar 2A5NP: POM tão ou mais elevada que a carga do anião provocou sempre a precipitação de pós de tonalidade amarela. Este mesmo resultado foi também obtido quando os aniões de Si foram dissolvidos em água. Recorrendo a análises termogravimétricas e elementares, obtiveram-se as seguintes fórmulas químicas: $(2A5NP)_3H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 4H_2O$ (**32**), $(2A5NP)_3H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 2H_2O$ (**33**), $(2A5NP)_4H_4[SiMo_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$ (**34**), $(2A5NP)_4H_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot 5H_2O$ (**35**). Todos estes compostos são insolúveis em água e etanol e solúveis em dmso.

Por outro lado, quando a uma solução aquosa dos HPA contendo P se junta uma solução de 2A5NP em etanol absoluto (por ex., 10/25, H_2O /etanol), obtêm-se cristais contendo tanto o POM como o ligando orgânico, mas com uma fórmula química diferente da dos precipitados acima indicados. Com este método, foi possível obter os compostos $(2A5NP)_4H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 2H_2O$ (**36**) e $(2A5NP)_4H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 2H_2O$ (**37**), de cor laranja-avermelhado e laranja, respectivamente. Estes dois últimos compostos apresentam propriedades diferentes das dos precipitados amarelados, nomeadamente nos espectros de reflectância visível, nos difractogramas de raios X de pós e na sua estabilidade térmica.

Por último, a partir de uma solução água/etanol, conseguiu-se obter cristais do composto $(2A5NP)_4H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 2.5 H_2O \cdot 0.5C_2H_5OH$ por evaporação lenta com qualidade suficiente para a determinação da estrutura cristalina através de difracção de monocristal.

Para as reacções com a 2AEA5NP com os heteropoliácidos, partiu-se de uma solução em acetona do ligando orgânico e de outra, aquosa, contendo um dos heteropoliácidos já indicados. A proporção molar utilizada foi sempre igual à carga do anião. Após a adição da solução de 2AEA5NP à do POM, não se verificou a formação de um precipitado, pelo que as soluções foram deixadas a evaporar. No final, obtiveram-se pós de tonalidade avermelhada – na reacção com o $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ – alaranjados, no caso do

heteropolianião ser o $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ ou amarelados nos restantes casos. Por meio de análises elementares e termogravimétricas, chegou-se às fórmulas $(2AEA5NP)_3H_3[PMo_{12}O_{40}]$ **(42)**, $(2AEA5NP)_3H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 3H_2O$ **(43)**, $(2AEA5NP)_4H_4-[SiMo_{12}O_{40}] \cdot 4H_2O$ **(44)**, $(2AEA5NP)_4H_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$ **(45)**.

Tal como com a 2A5NP, tentou-se a reacção entre a 2AEA5NP e os POMs com um rácio molar superior ao da carga do anião. No entanto, os compostos obtidos não diferiram dos encontrados para o primeiro conjunto de compostos.

No caso das moagens, foram feitas adições da 2A5NP e de 2AEA5NP – ambas de cor amarela – aos mesmos heteropoliácidos que os acima indicados e numa proporção molar igual à carga do anião. Para a 2A5NP – e devido aos resultados obtidos com o método de solução – foram ainda preparadas misturas com os mesmos POMs numa proporção molar superior à carga do anião.

A adição de qualquer uma destas bases orgânicas a um heteropoliácido de fórmula $H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot aq$ (de cor amarela) ou $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot aq$ (branco) – e sempre numa proporção molar igual ou superior a 3:1 (2A5NP: POM) – levou sempre à formação de pós de tonalidade laranja. Em todos os casos, e quando da moagem dos pós, observou-se a formação de uma pasta.

A moagem da 2A5NP com os HPA de fórmula $H_4[SiM_{12}O_{40}] \cdot aq$ (M = Mo, W), numa proporção molar 2A5NP : POM de 4:1, deu também origem a uma pasta. No entanto, o resultado final da moagem tinha a cor amarela, cor essa também já verificada para os compostos obtidos por precipitação.

A partir de análises termogravimétricas, foi possível determinar o conteúdo em água de cada um destes compostos, obtendo-se as seguintes fórmulas químicas: $(2A5NP)_3H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 3.5H_2O$ **(38)**, $(2A5NP)_3H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 0.5H_2O$ **(39)**, $(2A5NP)_4H_4[SiMo_{12}O_{40}] \cdot 5H_2O$ **(40)** e $(2A5NP)_4H_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot H_2O$ **(41)**, $(2AEA5NP)_3H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 4H_2O$ **(46)**, $(2AEA5NP)_3H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot H_2O$ **(47)**, $(2AEA5NP)_4H_4[SiMo_{12}O_{40}] \cdot 3H_2O$ **(48)**, $(2AEA5NP)_4H_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot 2H_2O$ **(49)**

2. Caracterização espectroscópica

2.1. Espectroscopia de absorção de infravermelho

Os espectros de absorção de infravermelho dos compostos **(32)** a **(49)** apresentam três conjuntos de bandas: um primeiro, entre os $1100-700\text{ cm}^{-1}$, onde se observam as bandas características dos aniões de Keggin, um segundo grupo de bandas – entre 1700 e 1100 cm^{-1} –, correspondentes às vibrações da parte orgânica e um terceiro grupo, acima dos 2500 cm^{-1} , onde se observam bandas devidas às ligações H – O, amina e C-H do anel aromático. Os dados aqui obtidos podem ser consultados nas Tab. 5.1 a Tab. 5.3.

As bandas situadas no primeiro grupo estão atribuídas às distensões das vibrações X-O, M=O e M-O-M, encontrando-se ligeiramente desviadas das dos heteropoliácidos.

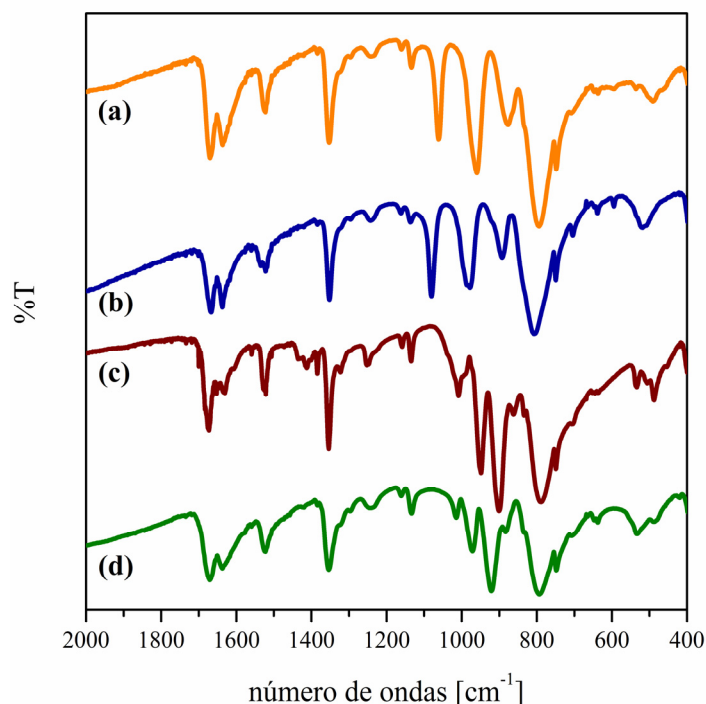


Fig. 5.1 – Espectros de absorção de Infravermelho: **a)** $(2A5NP)_3H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 4H_2O$ (32); **b)** $(2A5NP)_3H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 2H_2O$ (33); **c)** $(2A5NP)_4H_4[SiMo_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$ (34); **d)** $(2A5NP)_4H_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot 5H_2O$ (35).

Olhando para a Fig. 5.1, correspondente aos compostos (32) a (35), podemos observar bandas de intensidade forte a 1637, 1525 e 1353 cm^{-1} , atribuídas, respectivamente, à deformação do NH_2 e à distensão antissimétrica e simétrica do NO_2 [1]. O espectro da 2A5NP comercial apresenta cerca do dobro das bandas nesta região [2, 3]. Esta divisão das bandas parece desaparecer quando a molécula se encontra protonada (como neste caso e no composto 2A5NP-*S*-tartárico [4]). A título de confirmação, foi-se ainda tirar o espectro de IV do 2A5NP- HSO_4 , tendo-se observado que – tal como acontecia nos restantes casos – as bandas entre 1100 e 1700 cm^{-1} não se apresentavam divididas. Para além disso, as bandas devidas à deformação do NH_2 eram observadas a 1629 cm^{-1} , ao passo que as devidas às distensões do NO_2 se viam a 1518 e 1352 cm^{-1} .

Tab. 5.1 – Bandas dos espectros de infravermelho dos vários compostos obtidos pelo método de solução

	(32)	(33)	(34)	(35)	(36)	(37)
$\delta(NH_2)$	1637 (F)	1638 (F)	1636 (F)	1637 (F)	1638 (F)	1637 (F)
$\nu_{as}(NO_2)$	1525 (F)	1525 (F)	1524 (F)	1525 (F)	1525 (F)	1525 (F)
$\nu_s(NO_2)$	1353 (mF)	1355 (mF)	1354 (mF)	1354 (mF)	1353 (mF)	1353 (mF)
$\nu_{as}(X-O_a)$	1061 (F)	1079 (mF)	905 (mF)	920 (mF)	1060 (F)	1080 (mF)
$\nu_{as}(M-O_d)$	960 (mF)	980 (mF)	956 (F)	972 (F)	961 (mF)	980 (mF)
$\nu_{as}(M-O_b-M)$	879 (F)	896 (F)	861 (m)	883 (m)	879 (F)	895 (F)
$\nu_{as}(M-O_c-M)$	797 (mF)	808 (mF)	785 (mF)	791 (mF)	798 (mF)	808 (mF)

Os compostos **(36)** a **(41)**, obtidos por variação das condições de síntese, seja por alteração do solvente utilizado, do rácio molar orgânico/inorgânico ou ainda por moagem dos reagentes –, não apresentam espectros de absorção de infravermelho diferentes dos observados para os compostos **(32)** a **(35)**, tal como atestam as Tab. 5.1 e Tab. 5.2 e a Fig. 5.2, onde se apresentam – a título indicativo – os vários compostos obtidos por reacção da 2A5NP com o $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$.

Tab. 5.2 – Algumas bandas dos espectros de infravermelho dos vários compostos obtidos por moagem

	(38)	(39)	(40)	(41)
$\delta(\text{NH}_2)$	1636 (F)	1636 (F)	1637 (F)	1638 (F)
$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$	1524 (med)	1524 (F)	1525 (F)	1524 (F)
$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$	1352 (mF)	1352 (mF)	1353 (mF)	1354 (mF)
$\nu_{\text{as}}(\text{X}-\text{O}_a)$	1062 (F)	1081 (mF)	904 (mF)	975 (F)
$\nu_{\text{as}}(\text{Mo}-\text{O}_d)$	959 (mF)	980 (mF)	954 (F)	920 (mF)
$\nu_{\text{as}}(\text{Mo}-\text{O}_b-\text{Mo})$	877 (F)	895 (F)	862 (med)	884 (m)
$\nu_{\text{as}}(\text{Mo}-\text{O}_c-\text{Mo})$	796 (mF)	807 (mF)	785 (mF)	793 (mF)

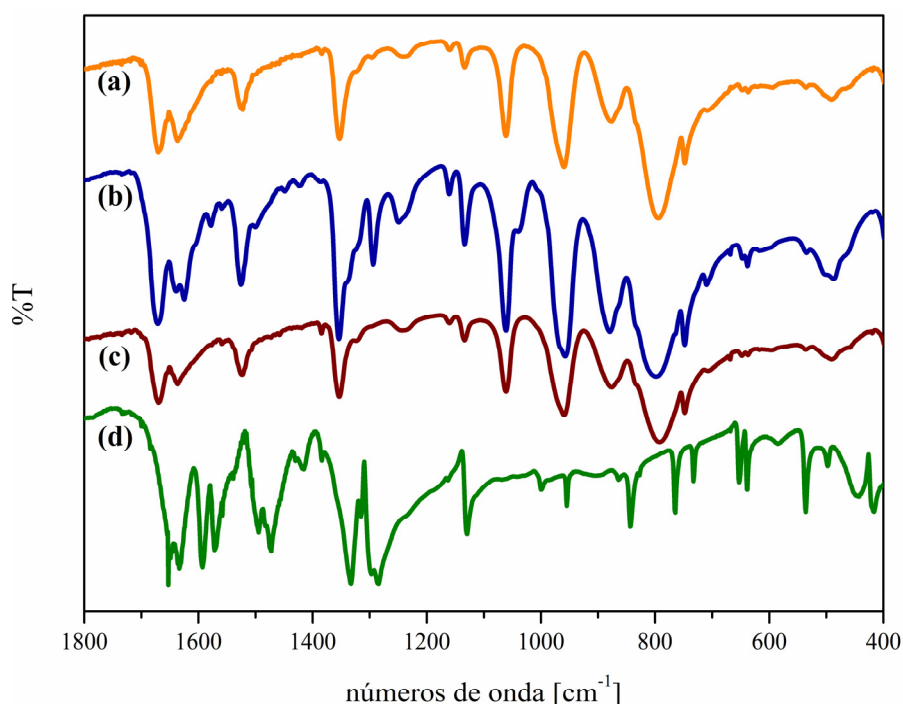


Fig. 5.2 – Espectros de infravermelho obtidos para os compostos contendo $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, obtidos por variação do método de síntese: **(a)** $(2\text{A5NP})_4\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**36**); **(b)** $(2\text{A5NP})_4\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (**36**); **(c)** $(2\text{A5NP})_3\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ (**38**); **(d)** 2-amino-5-nitropiridina

Dada a semelhança estrutural entre os compostos 2AEA5NP e 2A5NP – a única diferença encontra-se na amina, que no primeiro caso é secundária, ao passo que no

segundo é primária –, é de esperar os espectros de absorção de IV sejam semelhantes. E, tal como se pode observar na Tab. 5.3, vamos encontrar, para os compostos **(42)** a **(45)**, bandas a *ca.* 1536 e 1353 cm^{-1} que – tal como no caso anterior – são atribuídas, respectivamente, à deformação do NH_2 e à distensão antissimétrica e simétrica do NO_2 ^[1]. Observa-se ainda a 1291 cm^{-1} a distensão da ligação C-N entre o carbono do anel aromático e o grupo amino ^[1]. A localização destas bandas nos espectros de absorção de infravermelho vem confirmar a presença da molécula orgânica no composto.

Também a 2AEA5NP comercial apresenta o dobro das bandas nesta região ^[3]. Dada a sua similaridade com a 2A5NP, pode-se sugerir que esta divisão de bandas desaparece com a protonação da molécula, que é o que os espectros parecem sugerir.

Por último compostos **(46)** a **(49)**, obtidos por moagem de uma mistura de 2AEA5NP com um heteropoliácido, apresentam as bandas de absorção no infravermelho exactamente nas mesmas posições que as indicadas na Tab. 5.3, não se observando diferenças entre os espectros de ambas as séries.

Tab. 5.3 – Algumas bandas dos espectros absorção de infravermelho dos compostos $(2\text{AEA5NP})_3\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (42), $(2\text{AEA5NP})_3\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (43), $(2\text{AEA5NP})_4\text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (44), $(2\text{AEA5NP})_4\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (45).

	(42)	(43)	(44)	(45)
	1698 (forte)	1687 (médio)	1694 (forte)	1687 (médio)
água	1612 (mforte)	1612 (mforte)	1610 (mforte)	1612 (mforte)
$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$	1536 (forte)	1531 (médio)	1536 (forte)	1531 (médio)
$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$	1326 (mforte)	1328 (mforte)	1328 (mforte)	1328 (mforte)
$\nu(\text{C-N})$	1291 (mforte)	1290 (mforte)	1293 (mforte)	1290 (mforte)
$\delta(\text{NH}_2)$	1637 (forte)	1638 (forte)	1636 (forte)	1637 (forte)
$\nu_{\text{as}}(\text{X-O}_a)$	1062 (forte)	1078 (mforte)	905 (mF)	920 (mforte)
$\nu_{\text{as}}(\text{Mo-O}_d)$	958 (mforte)	978 (mforte)	956 (F)	971 (forte)
$\nu_{\text{as}}(\text{Mo-O}_b\text{-Mo})$	877 (forte)	894 (forte)	861 (m)	883 (médio)
$\nu_{\text{as}}(\text{Mo-O}_c\text{-Mo})$	798 (mforte)	805 (mforte)	785 (mF)	793 (mforte)

2.2. Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de RMN de ^1H de todos os compostos **(32)** a **(37)** em dmsO deuterado são idênticos ao da 2A5NP no mesmo solvente, havendo uma pequena variação dos desvios químicos (entre 0.02 e 0.04 ppm) para frequências mais elevadas; as constantes de acoplamento não apresentaram variações e são concordantes com as apresentadas na literatura ^[2]. A única excepção é a do pico correspondente aos prótons do grupo NH_2 , que alarga ou desaparece, consoante os compostos.

A título de comparação, foi também tirado o espectro de RMN de ^1H do 2A5NP- HSO_4 em condições idênticas às dos restantes compostos, mas também aqui não foi possível observar a protonação da base orgânica.

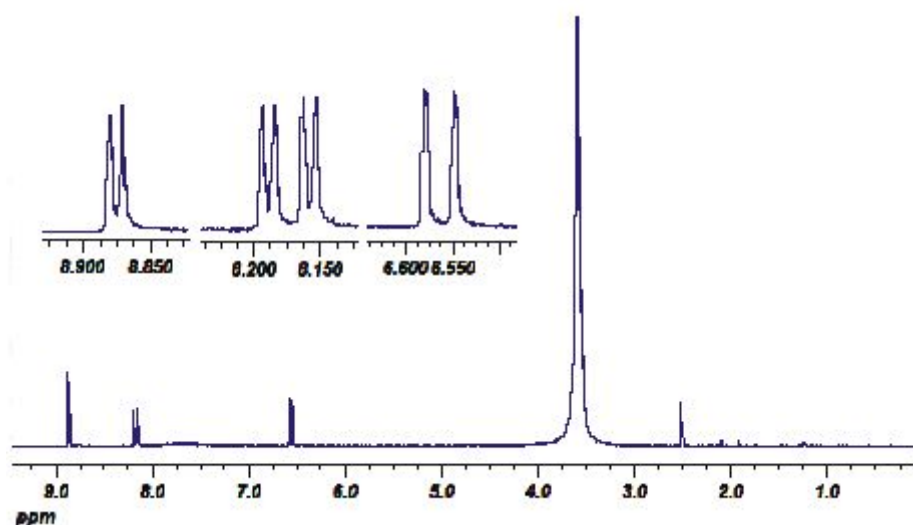


Fig. 5.3 – Espectro de RMN de ^1H do composto $(2\text{A5NP})_4\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em dimetilsulfóxido deuterado

Na Fig. 5.3 apresenta-se, a título de exemplo, o espectro obtido para o composto **(36)** em dmso-d_6 . Neste espectro, podemos observar picos entre os 8.9 e os 6.5 ppm, correspondentes aos vários prótons da molécula. Assim, os prótons correspondentes ao grupo NH_2 situam-se a 7.6 ppm, ao passo que os prótons do grupo aromático se encontram localizados a 8.87, 8.16 e 6.54, correspondendo aos C-6, C-4 e C-3 do anel.

Os espectros de RMN de próton dos compostos **(42)** a **(49)**, apresentam os mesmos picos que os espectros **(32)** a **(41)**. Deveria ainda observar-se um pico por volta dos 3.5-4.0 ppm, devido aos prótons da cadeia alifática (situada entre as duas aminas). Esse pico não foi observado por se encontrar mascarado com o sinal relativo ao solvente.

Estes resultados sugerem que o composto se encontra dissociado em solução, o que acontece com outros compostos contendo POMs ^[6] e que, em solução, as moléculas de 2A5NP e de 2AEA5NP não se encontram protonadas.

Os **espectros de RMN** de ^{31}P dos compostos contendo aniões com P em dmso-d_6 , apresentaram um pico a -14.5 e -2.9 ppm, para, respectivamente, os aniões $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ e $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, o que se encontra em linha com o encontrado para outros compostos com o mesmo solvente ^[3, 6].

Os sinais encontrados nos espectros de **MAS-RMN de ^{31}P** , estão resumidos na Tab. 5.4:

Tab. 5.4 – Resultados de MAS-RMN de ^{31}P para os compostos obtidos por associação dos heteropoliácidos $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot aq$ com os derivados de piridina

composto	δ [ppm]
$\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$	- 4.0
$(2\text{A5NP})_3\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3\text{-}4\text{H}_2\text{O}$ (32)	-3.1
$(2\text{A5NP})_4\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (36)	-3.4
$(2\text{A5NP})_3\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ (38)	-4.4
$(2\text{AEA5NP})_3\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (46)	-4.3
$\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	-14.9
$(2\text{A5NP})_3\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{-}3\text{H}_2\text{O}$ (33)	-14.2
$(2\text{A5NP})_4\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (36)	-14.8
$(2\text{A5NP})_3\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (39)	-15.2
$(2\text{AEA5NP})_3\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (43)	-15.4
$(2\text{AEA5NP})_3\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (47)	-15.7

Os valores observados, estão em linha com os valores encontrados para outros compostos com os mesmos aniões^[7, 8]. Observa-se ainda uma pequena variação do desvio químico quando se compara os valores dos compostos obtidos por solução com os obtidos por moagem – e para o mesmo rácio molar 2A5NP:POM, o que pode indicar uma alteração do ambiente electrónico do heteroátomo.

2.3. Espectroscopia de Ultravioleta/vísivel

Os espectros de **reflectância difusa (RD)** dos compostos preparados com a 2A5NP apresentam uma única banda assimétrica, centrada entre os 350-360 nm. Esta banda é devida, em grande parte, à presença da 2A5NP, cujo espectro de RD possui uma única banda com λ_{max} próximo dos 360 nm. Para os compostos (**36**) a (**39**), foi ainda observado uma cauda que se prolonga consideravelmente para a região do visível, com uma absorção significativa a $\lambda > 530$ nm e um λ_0 (valor em que a absorvância atinge a linha de base) de 700 e 630 nm, respectivamente (Fig. 5.4).

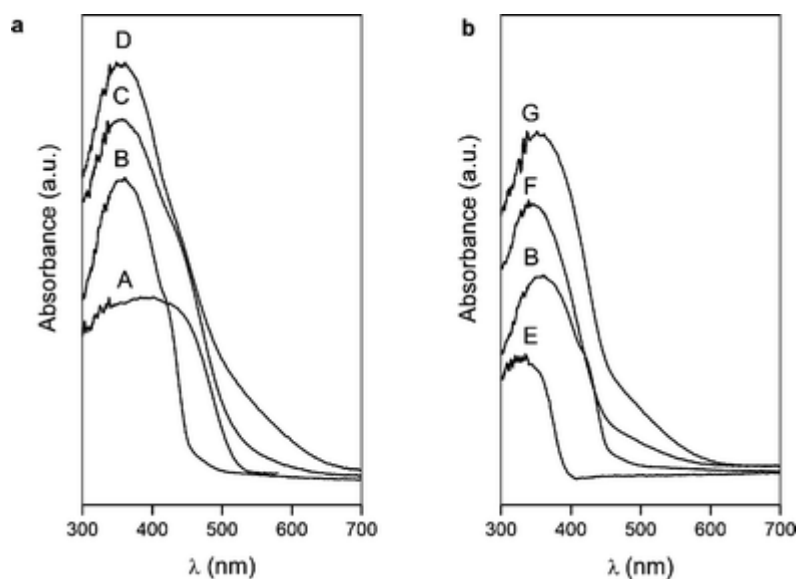


Fig. 5.4 – Espectros de reflectância difusa de a) $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ (A), 2-amino-5-nitropiridina (B), $(2\text{A5NP})_3\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (C) and $(2\text{A5NP})_4\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (D); (b) 2-amino-5-nitropiridina (B), $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ (E), $(2\text{A5NP})_3\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (F) e $(2\text{A5NP})_4\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (G) ^[9].

Pelo contrário, tanto a 2A5NP como os heteropoliácidos são transparentes a $\lambda > 530$ nm. Estes resultados indicam que existe uma transferência de carga intensa entre a base orgânica (provavelmente como dador de electrões) e os aniões PM_{12} (receptores de electrões) nos sólidos $(2\text{A5NP})_4\text{H}_3[\text{PM}_{12}\text{O}_{40}]$ ^[10, 11]. Contudo, o máximo das bandas de transferência de carga não pode ser indicado, pois só se observa um envelope largo (Fig. 5.4). O desvio para o vermelho do λ_0 acompanha o aumento do potencial de redução dos aniões aceptores, tal como o observado noutros sais com transferência de carga ^[11]. No caso dos compostos (32) e (38), a assimetria da banda a 350 nm e a absorção a $\lambda > 530$ nm, podem também indicar uma interacção na transferência de carga entre as partes orgânica e inorgânicas (Fig. 5.4a). Já nos espectros de RD dos compostos (33) a (35), (40) e (41), não se observou nenhum efeito considerável. Isto significa que o tipo de transferência de carga observada está relacionado não só com os polioxoaniões presentes, como também com a composição e estrutura do composto em causa. Qualquer interacção presente é anulada quando os compostos são dissolvidos em dmso, acetona ou acetonitrilo. Os espectros obtidos são assim a soma dos espectros de ambas as moléculas presentes, no mesmo solvente.

Um exemplo de compostos com cores diferentes, devido a diferentes arranjos intermoleculares foi o dado por Maguerès *et al.* Este grupo, preparou dois polimorfos de cores diferentes de um sal com transferência de carga contendo o anião $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ e um derivado catiónico do pireno e mostraram como a posição da absorção da transferência de carga estava relacionada com a distância e a orientação relativa dos dador e aceitador dentro da rede cristalina ^[11]. A situação aqui descrita é ligeiramente diferente, pois os compostos (32) e (36) e (33) e (37), apesar de possuírem o mesmo anião e de terem cores diferentes não são polimorfos, pois apresentam fórmulas moleculares diferentes. Como já foi dito, apenas se conseguiu obter a estrutura do composto (36); no entanto, é muito provável que as várias cores observadas para os compostos com a 2A5NP e o mesmo anião

sejam também devido a diferenças na proximidade ou orientação relativas dos constituintes orgânico e inorgânico.

Na comparação dos espectros de RD dos compostos (38) a (41) com a dos compostos (32) a (35), observa-se que os primeiros apresentam uma cauda mais prolongada para o visível do que os segundos. Tal sugere que a interação entre as partes orgânicas e inorgânicas é diferente, o que pressupõe que os compostos apresentam estruturas diferentes. A título de exemplo, apresenta-se na Fig. 5.5, os espectros de RD dos compostos (33) e (39).

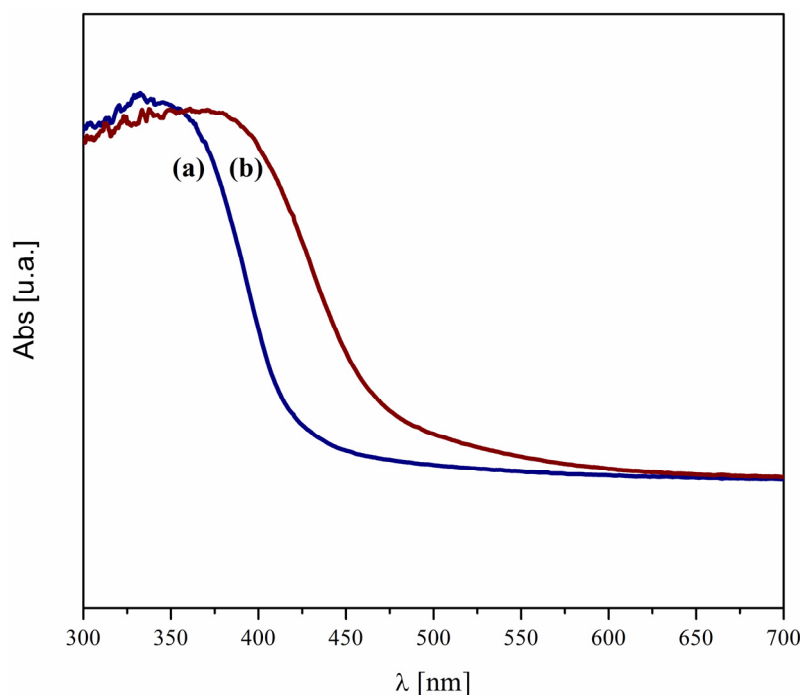


Fig. 5.5 – Espectros de reflectância difusa de (a): $(2A5NP)_3H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 3H_2O$ (33); (b) $(2A5NP)_3H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 0.5H_2O$ (39).

Os compostos obtidos por associação da 2AEA5NP com os heteropoliácidos – compostos (42) a (49) – apresentaram todos, uma banda assimétrica com um pico entre os 350 e os 400 nm. Foi ainda observado para os compostos contendo P, uma cauda que se prolonga para a região do visível, estando o λ_0 situado entre 650 e os 700 nm. Nos espectros dos compostos que contêm Si, observou-se uma pequena cauda para o visível, com o $\lambda_0 \sim 510$ nm. Tal como acontecia com a 2A5NP, também há evidências de uma transferência de carga entre as partes orgânica e inorgânica, que se pode observar na assimetria da banda e no deslocamento para maiores comprimentos de onda da banda, quando comparada com a do heteropolianião isolado (Fig. 5.6).

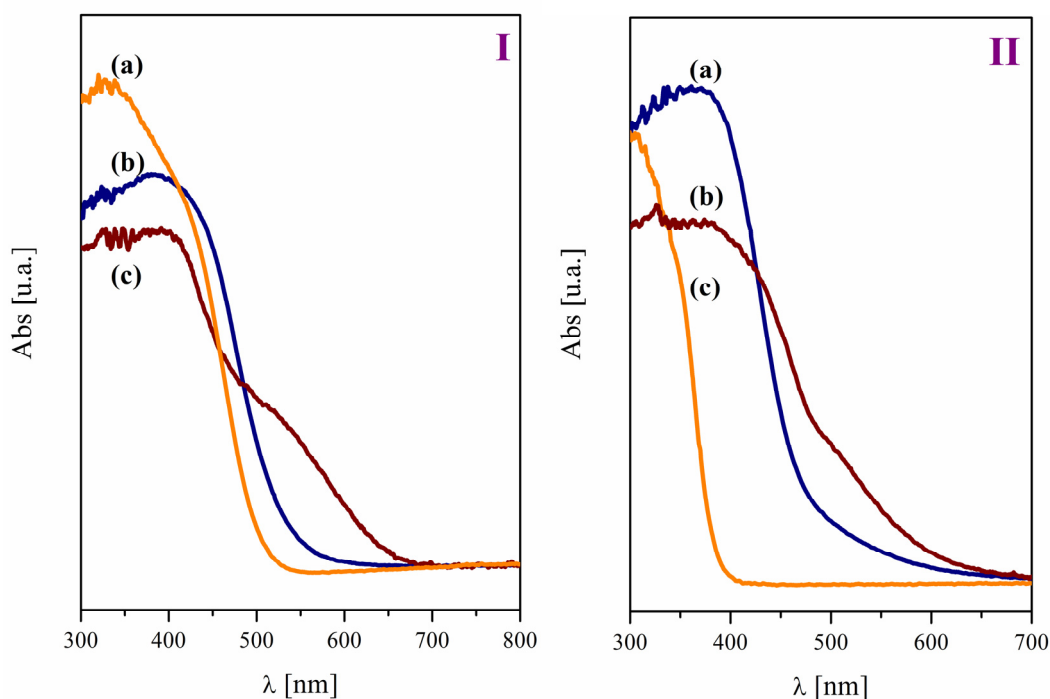


Fig. 5.6 – Espectros de reflectância difusa de **I**: (a) $(TBA)_3[PMo_{12}O_{40}]$; (b) $(2A5NP)_3H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 3H_2O$ (32); (c) $(2AEA5NP)_3H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot (42)$. **II**: (a) $(TBA)_3H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot H_2O$ (47); (b) $(2A5NP)_3H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 0.5H_2O$ (39); (c) $(TBA)_3[PW_{12}O_{40}]$.

Um dado interessante aqui é a comparação dos espectros obtidos para os compostos com as duas moléculas orgânicas, para o mesmo polioxoanião e para o mesmo método de síntese. Como se pode verificar na Fig. 5.6, o deslocamento da cauda da banda para o visível é muito mais pronunciado para a base orgânica 2AEA5NP do que para a 2A5NP, o que indicia uma maior interação entre as partes orgânica e inorgânica.

3. Estudos de difracção de Raios-X

3.1. Estrutura cristalina do $(2A5NP)_4H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 2.5 H_2O \cdot 0.5 C_2H_5OH$

A determinação por raios-X do agregado supramolecular constituído pelas moléculas orgânicas 2A5NP e pelo anião PMo_{12} , revelou que a sua estrutura cristalina se constrói a partir de uma unidade assimétrica composta por quatro moléculas de 2A5NP, um anião $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ e quatro moléculas de solvente: três de água e uma de etanol. Para além disto, foram encontrados factores de ocupação de 0.5 para a molécula de etanol e para uma das moléculas de água, o que nos trás à formula molecular $(2A5NP)_4H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot$

$2.5\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. O balanço de cargas da fórmula molecular exige a presença de três prótons. No entanto, estes prótons e os átomos de hidrogênio das moléculas de água não foram localizados durante o refinamento da estrutura, apesar do padrão observado nas distâncias intramoleculares que descrevem as ligações de hidrogênio sugerirem que os ligandos 2A5NP estão protonados através do azoto piridínico.

Tab. 5.5 – Dados cristalográficos do complexo $(2\text{A5NP})_4\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Fórmula	$\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{Mo}_{12}\text{N}_{12}\text{O}_{51}\text{P}$
Massa Molecular	2449.78
Sistema cristalino	Ortorrômbico
Grupo espacial	$\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$
<i>a</i> [Å]	13.699(15)
<i>b</i> [Å]	20.905 (23)
<i>c</i> [Å]	22.741(25)
Volume [Å³]	23163(8)
<i>Z</i>	4
<i>D_c</i> [gcm⁻³]	2.369
<i>λ</i> [Å]	0.71073 Å

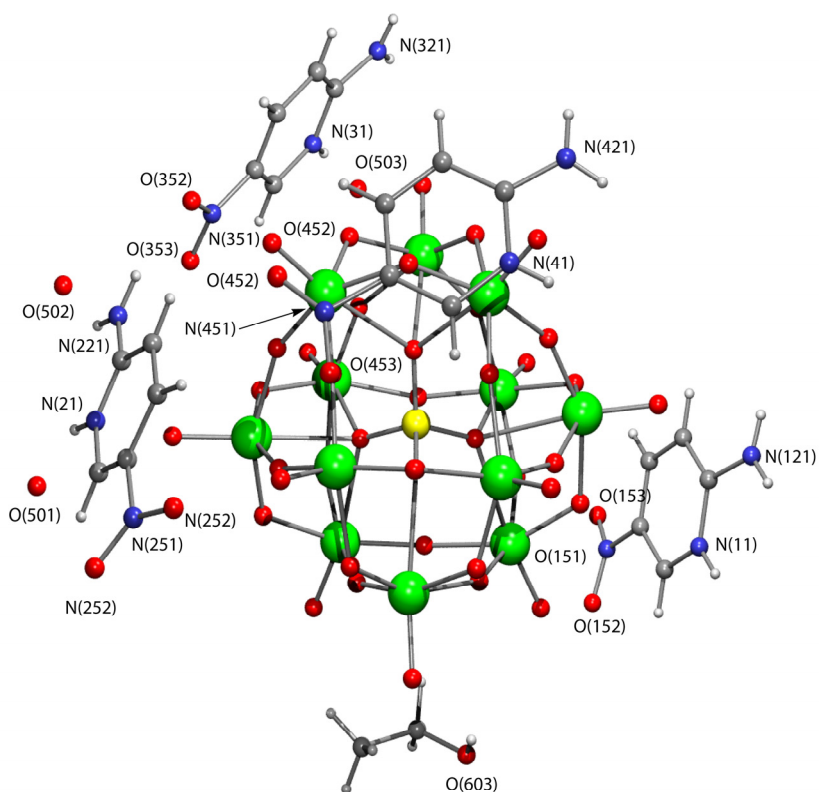


Fig. 5.7 – Diagrama molecular do cristal $(2\text{A5NP})_4\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (36) com a notação atômica adoptada para as moléculas orgânicas.

Observando a Fig. 5.7, pode-se ver que o anião PMo_{12} se encontra rodeado tanto pelas moléculas de solvente, como pelas bases orgânicas. As distâncias e os ângulos encontrados para as unidades orgânica e inorgânica estão dentro dos valores esperados^[12, 13]. O anião de Keggin, apresenta a estrutura normal, composta por doze octaedros MoO_6 ligados por cantos ou arestas e com o átomo de P ordenado e coordenado a quatro oxigénios num arranjo tetraédrico.

A ausência de desordem do anião de Keggin não é muito vulgar em sais com aniões do tipo $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$, pois estes podem facilmente formar aniões pseudo-Keggin^[14, 15]. O arranjo supramolecular das bases orgânicas, ao formarem cavidades onde os polioxoaniões se vão colocar, pode ser o responsável pelo arranjo ordenado dos aniões.

Tab. 5.6 – Dimensões das ligações de hidrogénio encontradas na estrutura cristalina do composto $(2\text{A5NP})_4\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (36)

	H...A / Å	D...A / Å	D-H...A / °
N(11)-H(11)···O(503) $[2-x, -1/2+y, 3/2-z]$	2.06	2.83(2)	149
N(121)-H(12A)···O(91) $[2-x, -1/2+y, 3/2-z]$	2.42	3.13(2)	141
N(121)-H(12B)···O(352) $[5/2-x, 1-y, -1/2+z]$	2.34	3.10(3)	148
N(21)-H(21)···O(501)	1.95	2.78(2)	160
N(221)-H(22A)···O(502)	2.43	3.15(5)	141
N(31)-H(31)···O(503)	1.81	2.65(2)	165
N(321)-H(32A)···O(501) $[1/2+x, 1-y, 2-z]$	2.25	3.05(2)	156
N(321)-H(32B)···O(502) $[1/2+x, 1-y, 2-z]$	2.07	2.77(6)	139
N(41)-H(41)···O(153) $[2-x, -1/2+y, 3/2-z]$	1.94	2.72(4)	149
N(421)-H(42B)···O(252) $[1/2+x, -1/2-y, 2-z]$	2.23	2.86(3)	131

Uma vez que não foi possível localizar os átomos de H das moléculas de água, a análise das ligações de hidrogénio afigura-se limitada. A Tab. 5.6 apresenta as dimensões moleculares das interações N-H···O encontradas na estrutura cristalina. Os grupos amino de duas das moléculas 2A5NP (números 1 e 4 na Fig. 5.7), estabelecem duas ligações de hidrogénio H···O independentes com grupos nitro de moléculas adjacentes, sendo as distâncias H···O de 2.34 and 2.23 Å. Estas duas últimas moléculas de 2A5NP (números 2 e 3) interagem com as moléculas de água através de três pontes de hidrogénio com distâncias H···O de 2.43, 2.07 e 2.25 Å. As últimas estão, possivelmente, menos presas ao arranjo supramolecular construído pelas moléculas orgânicas e os POMs. O átomo de oxigénio [O(503)] de uma das moléculas de água estabelece a ligação entre duas 2A5NP, através das ligações N-H dos grupos piridínicos. As distâncias H···O intermoleculares correspondentes são de 1.81 e 2.06 Å. As grupos piridínicos das duas últimas moléculas estão ligados, através de ligações N-H, a uma molécula de água e um grupo nitro, respectivamente, sendo as distâncias H···O de 1.95 e 1.94 Å. Surpreendentemente, apenas foi encontrada uma ligação de hidrogénio entre os grupos N-H da parte orgânica e os átomos de oxigénio da metade inorgânica. Esta interação ocorre através um grupo oxo e um grupo amino, com uma distância H···O de 2.42 Å.

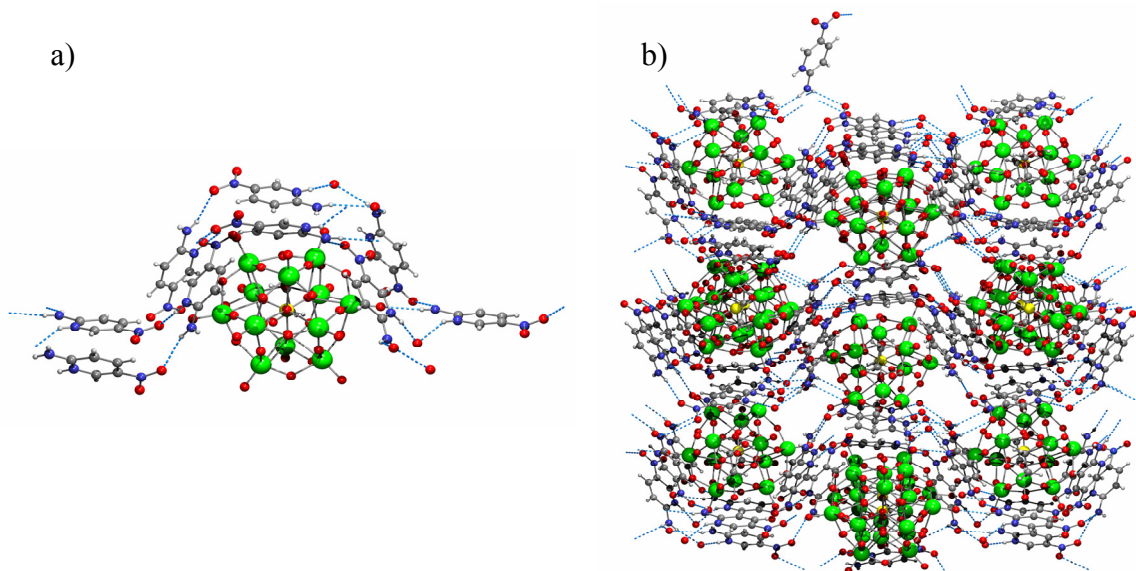


Fig. 5.8 – Estrutura cristalina do composto $(2A5NP)_4H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 2.5H_2O \cdot 0.5C_2H_5OH$; a) Disposição da cadeia unidimensional de ligações de hidrogénio (constituída por moléculas de água e 2A5NP) à volta do anião de Keggin; b) a estrutura é vista ao longo do eixo cristalográfico a , revelando canais abertos preenchidos com os aniões Keggin e as moléculas de solvente de etanol.

Este padrão de ligações de hidrogénio leva à formação de cadeias unidimensionais (Fig. 5.8a e b). Quando o empacotamento cristalino é observado segundo o eixo cristalográfico a , estas cadeias formam canais abertos que acomodam os aniões PMo_{12} e as moléculas de etanol presentes como solvente, tal como mostra a Fig. 5.8b. Não se encontraram ligações de hidrogénio envolvendo a molécula de etanol e verificou-se que esta desaparecia com a secagem.

3.2. Estudos de difracção de pós de raios-X

Todos os difractogramas tirados aos compostos obtidos por moagem de uma mistura de 2A5NP e um HPA de fórmula $H_n[XM_{12}O_{40}]$ ($M = Mo, W$; $X = P$ e $n = 3$; $X = Si$ e $n = 4$) confirmam a reacção entre estas duas entidades químicas, uma vez que o difractograma obtido para o composto difere dos difractogramas dos materiais de partida. (Fig. 5.9).

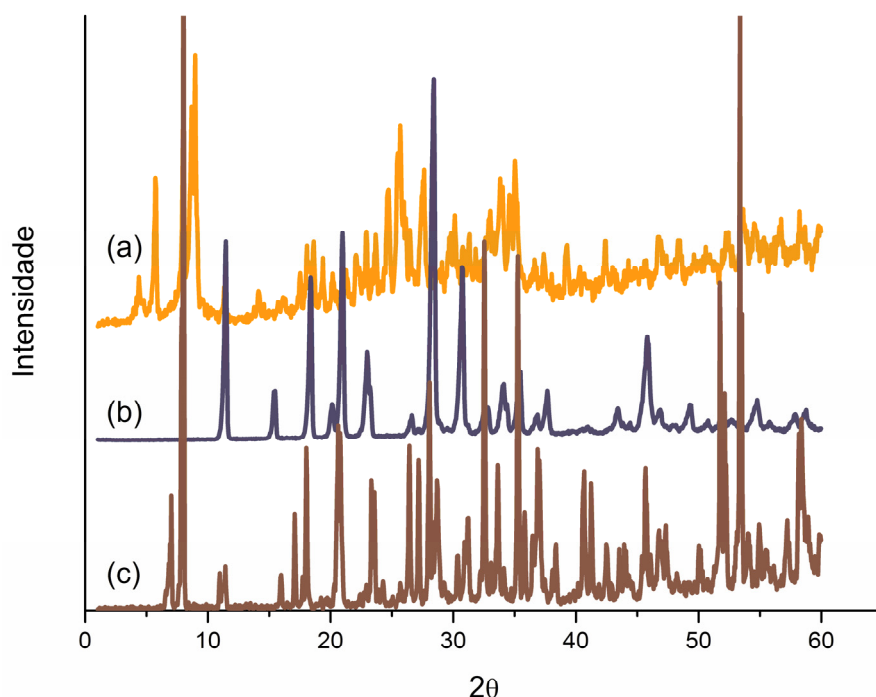


Fig. 5.9 – Difractogramas de pós de (a) $(2A5NP)_4H_3[SiW_{12}O_{40}] \cdot 2H_2O$ (11), obtido por moagem; (b) 2A5NP; (c) $H_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot aq$. Os difractogramas (b) e (c) correspondem aos materiais utilizados na síntese de (a).

Como já foi mencionado no Capt. 5.1, durante a moagem dos pós, houve liberação de água, o que sugere que possamos estar perante um caso de intercalação, em que a entrada das moléculas de 2A5NP faça com que as águas de hidratação presentes na estrutura do heteropoliácido saiam. A ser esse o caso, vamos assistir à deformação da estrutura inorgânica. Essa deformação será tanto mais extensa quanto maior for o número de moléculas orgânicas que consigam penetrar. Para confirmar esta hipótese, moeu-se uma mistura de 2A5NP e do HPA $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot aq$ numa proporção de 3:1, 4:1 e 6:1. Os difractogramas de cada uma destas misturas são apresentados na Fig. 5.10.

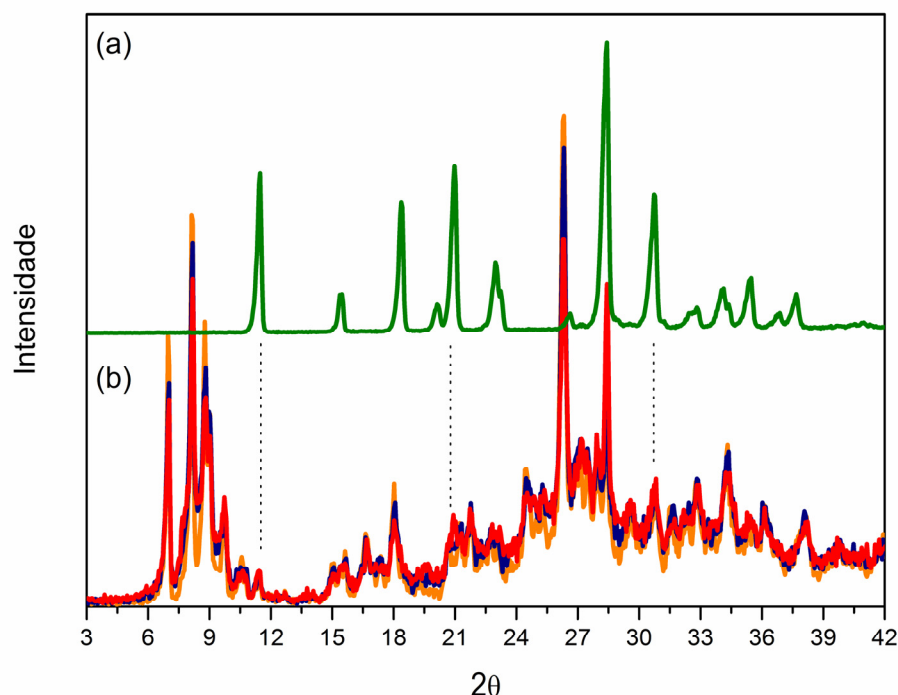


Fig. 5.10 – Difractogramas de (a) 2A5NP; (b) mistura 2A5NP/PMo₁₂ moída nas proporções 3:1 (laranja), 4:1 (azul) e 6:1 (vermelho).

Atentando para a Fig. 5.10b, vemos que as intensidades dos picos a $2\theta = 6.9, 8.1, 18$ e 26.3° variam na razão inversa do aumento o rácio molar 2A5NP/PMo₁₂. Por outro lado, a intensidade dos picos a $2\theta = 11.5, 20.8, 28.4$ e 30.7° aumenta com o aumento da razão molar 2A5NP/PMo₁₂. Note-se ainda que esta última série de picos corresponde a alguns dos picos da 2A5NP, ao passo que a primeira série de picos não aparece no difractograma do ligando orgânico. Tal parece confirmar a hipótese da intercalação anteriormente avançada. No entanto, e como se observa o crescimento dos picos atribuídos à 2A5NP, pode-se também concluir que a capacidade de absorção da base orgânica é limitada, dando-se a absorção máxima a um rácio molar orgânico/inorgânico de 3:1. Por fim, falta comparar os difractogramas dos compostos (38) a (41) com os obtidos para os compostos (32) a (35). Em todos os casos, os difractogramas apresentaram diferenças, pelo que estamos perante compostos diferentes.

A análise dos compostos (42) a (49) por difracção de pós de raios X, veio revelar que os compostos eram pouco cristalinos, o que se traduziu em picos, por vezes largos, de baixa intensidade. Ainda assim, é possível observar nestes compostos um padrão diferente do observado para cada um dos reagentes (Fig. 5.11).

Também neste caso, os difractogramas dos compostos obtidos por solução ou por moagem dos reagentes apropriados são diferentes, o que indica que é possível obter materiais com estruturas diferentes por variação do método (Fig. 5.11).

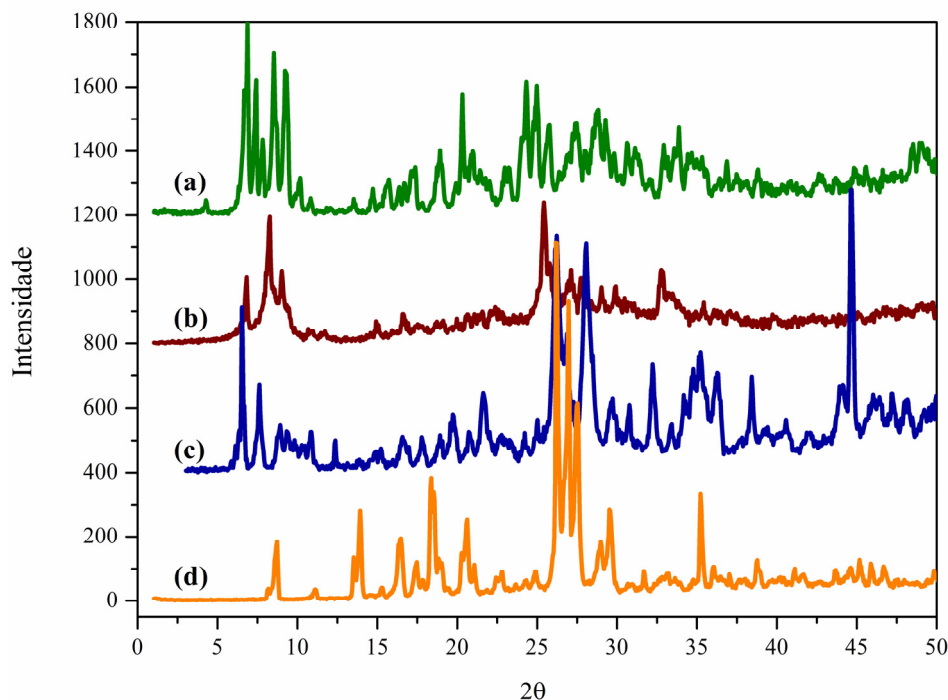


Fig. 5.11 – Difractogramas de (a) $(2\text{AEA5NP})_3\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (46); (b) $(2\text{AEA5NP})_3\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ (42); (c) $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$; (d) 2-(2-aminoetilamino)-5-nitropiridina.

4. Estabilidade térmica

Análises termogravimétricas efectuadas aos compostos (32) a (49), indicam que as águas de cristalização saem antes dos 100 °C. Também para todos os compostos, o total de perda de massa estava de acordo com a fórmula química proposta.

A decomposição da 2A5NP, presente nos compostos (32) a (41), começa por volta dos 300-350 °C para os compostos (33), (35), (39) e (41) – que contêm os aniões XW_{12} – e a 250 °C para os análogos XMo_{12} – compostos (32), (34), (38) e (40). No geral, observaram-se dois passos, devido à decomposição das moléculas orgânicas. A análise por DSC – efectuada até 500 °C – veio indicar que, pelo menos o primeiro passo correspondia a um processo exotérmico bastante forte. A perda de massa concluiu-se por volta dos 500 ou 600 °C, para os compostos de Mo e W, respectivamente (Fig. 5.12).

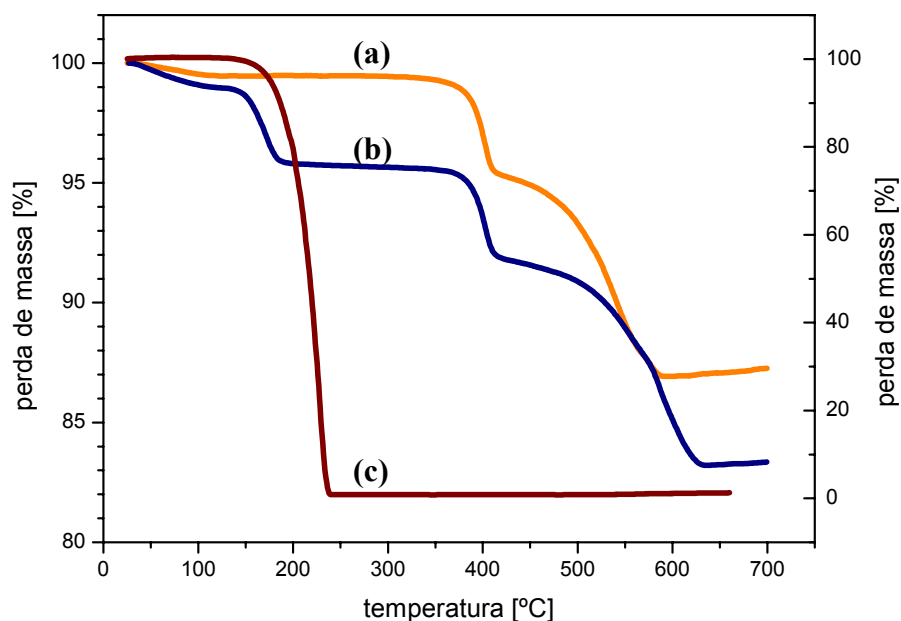


Fig. 5.12 – Curvas termogravimétricas de (a) $(2A5NP)_3H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 2H_2O$ (33); (b) $(2A5NP)_4H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 2H_2O$, (37); (c) 2A5NP. Escala da perda de peso da curva (c) à direita; restantes curvas à esquerda.

As curvas termogravimétricas obtidas para os compostos (36) e (37) apresentam um passo bem definido por volta dos 160 °C, com uma perda de massa correspondente a 0.75-0.8 mol de 2A5NP. Assim, os compostos com um rácio molar $2A5NP/PM_{12} = 4$ começam a decompor-se a temperaturas mais baixas que os que apresentam um rácio $2A5NP/PM_{12} = 3$ (Fig. 5.12). Acima dos 250 °C, a decomposição dos compostos (36) e (37) segue um padrão idêntico à dos compostos (32) e (33), respectivamente, sendo que a decomposição começa a uma temperatura ligeiramente mais elevada.

A perda de massa observada no intervalo de temperatura 160-200 °C corresponde a um ou dois picos endotérmicos, tal como observado por DSC. Tal facto, sugere que algumas das moléculas de 2A5NP se encontram mais fracamente presas à rede, perdendo-se a temperaturas mais baixas do que os restantes cationes protonados, o que é coerente com o observado na estrutura cristalina de (36).

A 2A5NP não protonada decompõe-se totalmente na região dos 160-230 °C e, como tal, a parte orgânica dos compostos (36) e (37) começa a decompor-se a temperaturas próximas das da 2A5NP. O sal 2A5NP- HSO_4 também começa a decompor-se dentro do mesmo intervalo de temperaturas. Assim, a associação da 2A5NP com os aniões de Keggin nos compostos (32) a (35) provocou um aumento apreciável da temperatura de decomposição do ligando orgânico, pelo que do ponto de vista da estabilidade térmica, esta associação funcionou.

Na comparação dos resultados obtidos para os compostos (38) a (41) – obtidos por moagem – com os observados para os compostos (32) a (35) (Fig. 5.13), verifica-se que os compostos preparados através de uma reacção mecânico-química se apresentam tão ou

mais estáveis termicamente, que os compostos obtidos a partir de solução. No entanto, os aumentos encontrados são sempre inferiores a 50 °C.

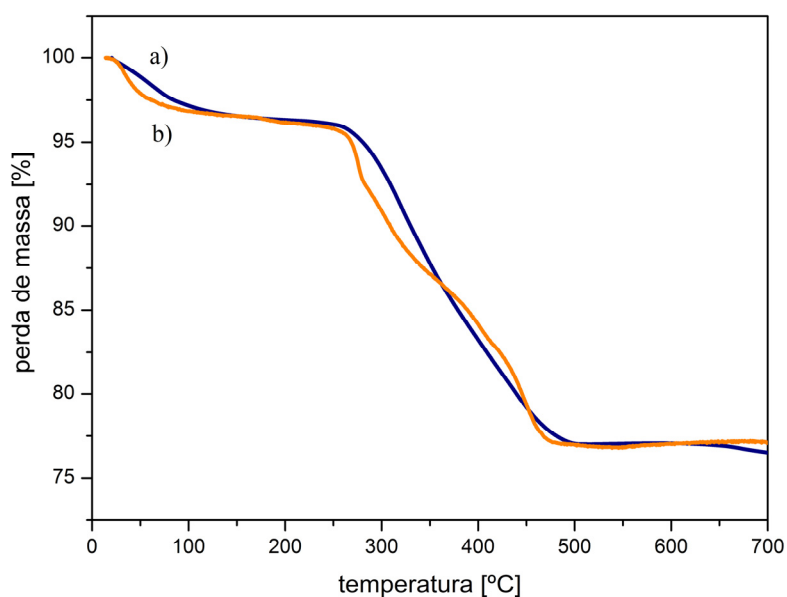


Fig. 5.13 – Curvas termogravimétricas de (a) (2A5NP)₃H₃[PW₁₂O₄₀] · 2H₂O (39); (b) (2A5NP)₃H₃[PW₁₂O₄₀] · 2H₂O (33);

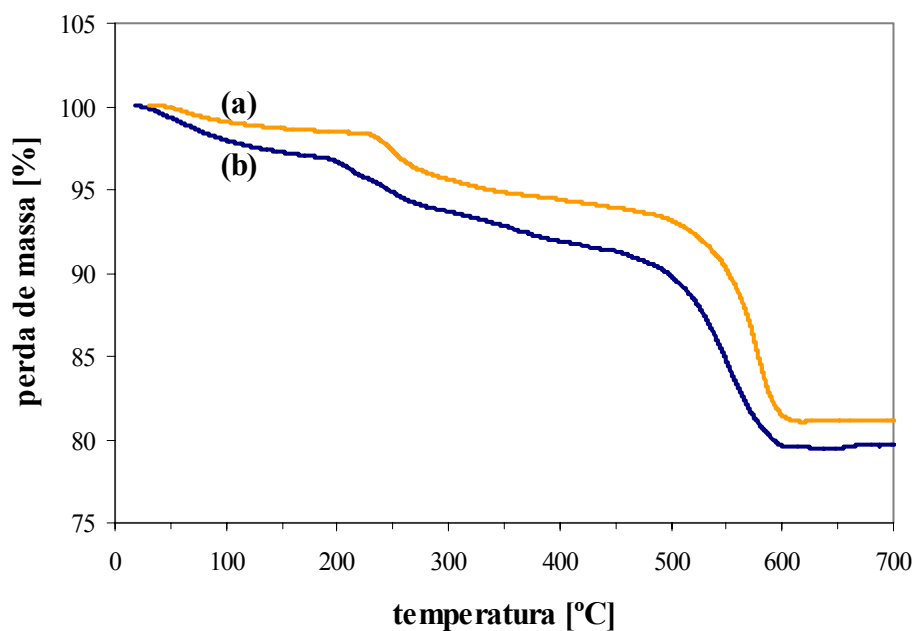


Fig. 5.14 – Curvas termogravimétricas de (a) (2AEA5NP)₃H₃[PW₁₂O₄₀] · H₂O (47); (b) (2AEA5NP)₃H₃[PW₁₂O₄₀] · 3H₂O (43);

Ao contrário do que acontecia com a 2A5NP, nos compostos com a 2AEA5NP o comportamento térmico não varia apenas com o polioxometalato utilizado, mas também com o método de preparação do composto (Fig. 5.14).

Mais uma vez, a decomposição térmica acontece em dois passos: um primeiro, correspondente à queima da molécula orgânica e um segundo, que ocorre devido à decomposição do POM.

Para os compostos (42) a (45), o primeiro passo, inicia-se sempre entre os 150 e os 180 °C, sendo que a decomposição do heteropolianião se dá entre os 250 e os 300 °C para os compostos contendo Mo e 350 e 400 °C para os que contêm W; já os compostos (46) a (49), observa-se que o primeiro passo se dá entre os 220 e os 240 °C, ao passo que o segundo, se dá entre os 250 e os 300 °C.

Tal comportamento para além de ser coerente com os dados anteriores – que apontavam para que os compostos tivessem uma estrutura diferente, consoante o método de síntese utilizado – vem, pela primeira vez neste trabalho, indicar um caso em que a via de preparação seguida, a partir das mesmas quantidades de reagente – pode influir na estabilidade térmica.

A comparação da estabilidade térmica destes compostos com a 2AEA5NP (cujo ponto de fusão se situa nos 126-128°C)^[16], resulta num pequeno aumento da estabilidade térmica – para os compostos (42) a (45) – e num aumento já considerável da estabilidade térmica para os restantes quatro compostos da série.

5. Conclusões

A partir da reacção de 2-amino-5-nitropiridina com um de quatro aniões Keggin diferentes, de fórmula $[XMo_{12}O_{40}]^{n-}$ (M = Mo, W e X = P, Si), foram preparados novos compostos. Dependendo das condições de reacção – diferentes rácios molares catião/anião, utilização de diferentes solventes ou moagem dos pós, conseguiu-se obter compostos que diferem estruturalmente entre si. Assim, obtiveram-se compostos com um rácio molar igual à carga do anião para todos os heteropolianíões, tanto por precipitação a partir de soluções etanólicas como por simples mistura e moagem dos reagentes de partida. Foi obtida evidência espectroscópica que confirma a protonação do ligando orgânico em todos os sólidos obtidos. Verificou-se ainda que tanto os HPAs como a 2A5NP estão presentes sem grandes alterações.

Conseguiu-se ainda obter compostos cristalinos com os aniões $[PM_{12}O_{40}]^{3-}$, M = Mo, W, e a 2A5NP presentes num rácio molar de 1:4, a partir de soluções etanólicas. As tentativas de obter compostos com o mesmo rácio molar por moagem resultaram em fracasso, pois os difractogramas obtidos indicaram a presença de um excesso de base orgânica. O estudo cristalográfico do $(2A5NP)_4H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 2.5H_2O \cdot 0.5C_2H_5OH$ revelou uma estrutura invulgar, constituída por uma cadeia de 2A5NP sob a forma de espiral, com algumas das suas moléculas protonadas nos azotos do grupo piridínico ligadas entre si por pontes de hidrogénio. Estas cadeias, parecidas com fitas, formavam cavidades onde os aniões Keggin se alojavam. A extensa cadeia de ligações de hidrogénio entre os HPAs e os catiões orgânicos – tão comum em compostos com polioxometalatos e entidades orgânicas protonadas não foi encontrada.

Dos inúmeros compostos com transferência de carga envolvendo os polioxometalatos do tipo Keggin descritos na literatura, e tanto quanto foi possível averiguar, esta foi a primeira vez em que se conseguiram obter dois compostos diferentes com os mesmos reagentes de partida, mas com diferentes rácios estequiométricos (obtido por reacção dos heteropoliácidos com moléculas orgânicas).

Já com a 2-(2-aminoetilamino)-5-nitropiridina, os resultados foram algo diferentes. O primeiro resultado a fazer referência é o facto de se conseguir, por reacção mecânico-química, fazer reagir esta molécula com os polioxometalatos do tipo Keggin. Mais uma vez, aquando da reacção, observou-se a formação de uma pasta, o que leva a supor que o mecanismo pelo qual a reacção se processa é idêntico ao dos restantes casos.

Verifica-se uma interacção entre as entidades orgânica e inorgânica, como se pode constatar pelos espectros de reflectância difusa e ainda, num ou outro caso, pelo espectro de MAS-RMN de ^{31}P . Esta interacção é diferente, consoante o método de síntese utilizado, sendo esse resultado mais notório na estabilidade térmica dos compostos, onde se nota que os compostos preparados pela via mecânico-química apresentaram uma estabilidade térmica superior à dos compostos preparados pelos métodos tradicionais em solução e, provavelmente, deve-se à diferente estrutura dos compostos, como foi observado por difracção de raios X de pós.

6. Bibliografia

- ¹ (a) L.J. Bellamy, *The infrared spectra of complex molecules*, 3rd ed, Chapman and Hall, London, 1975; (b) L.J. Belamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules, Vol 2: Advances in infrared group frequencies*, 2nd. ed., pp. 229 – 231, Chapman and Hall, 1980, London;
- ² J.M. Bakke; H. Svensen; R. Trevisan, “Selective vicarious nucleophilic amination of 3-nitropyridines”, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* (2001) 376 – 378;
- ³ C.J. Pouchert, *Aldrich Library of Infrared Spectra*, 2nd ed., pp.1169, Aldrich Chemical Company, Milwaukee, 1975;
- ⁴ M. Oussaïd; M. Kemiche; P. Becker; C. Carabatos-Nédelec; O. Watanabe, “Raman scattering in 2-Amino-5-nitropyridine-L-(+)-tartrate single crystals”, *Phys. Stat. Sol. B*, 196 (1996) 487 – 494;
- ⁵ I.C.M.S. Santos; S.L.H. Rebelo; M.S.S. Balula; R.R.L. Martins; M.M.M.S. Pereira; M.M.Q. Simões; M.G.P.M.S. Neves; J.A.S. Cavaleiro; A.M.V. Cavaleiro, “Association of Keggin-type anions with cationic meso-substituted porphyrins: synthesis, characterization and oxidative catalytic studies”, *J. Molec. Catal. A – Chem.* 231 (2005) 35 – 45;
- ⁶ J.A.F. Gamelas; A.M.V. Cavaleiro; E. de Matos Gomes; M. Belsley, E. Herdtweck, “Synthesis, properties and photochromism of novel charge transfer compounds with Keggin anions and protonated 2,2'-biquinoline” *Polyhedron*, 21 (2002) 2537 – 2545;
- ⁷ J.B. Black; N.J. Clayden, “Study of heteropolyanions by solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy”, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 2765 – 2767;

- ⁸ V.M. Mastikhin; V.V. Terskikh; M.N. Timofeeva; O.P. Krivoruchko, “¹H, ³¹P NMR MAS, infrared and catalytic studies of heteropolyacid H₃PW₁₂O₄₀ supported on MgF₂”, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 95 (1995) 135 – 140;
- ⁹ J.A.F. Gamelas; F.M. Santos; V. Félix; A.M.V. Cavaleiro; E. de Matos Gomes; M. Besley, M. Drew, “Novel charge transfer compounds with Keggin anions and 2-amino-5-nitropyridine”, *Dalton Trans.* (2006) 1197 – 1203;
- ¹⁰ C.M. Prosser-McCartha; M. Kadkhodayan; M.M. Williamson; D. A. Bouchard; C.H. Hill, “Photochemistry, spectroscopy and X-ray structure of an intermolecular charge transfer complex between an organic substrate and a polyoxometallate α -H₃PMo₁₂O₄₀ • 6(tetramethylurea)”, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2 (1986) 1747 – 1748;
- ¹¹ P. Le Maguerès; S.M. Hubig; S.V. Lindeman; P. Veya; J.K. Kochi, “Novel charge-transfer materials via cocrystallization of planar aromatic donors and spherical polyoxometalate acceptors” *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (2000) 10073 – 10082;
- ¹² M.T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer Verlag, Berlin, 1983;
- ¹³ C.B. Aakeröy; A.M. Beatty; M. Nieuwenhuyzen; M. Zou, “A structural study of 2-amino-5-nitropyridine and 2-amino-3-nitropyridine: intermolecular forces and polymorphism”, *J. Mater. Chem.*, 8 (1998) 1385 – 1389;
- ¹⁴ H.T. Evans, Jr.; M.T. Pope, “Reinterpretation of five recent crystal structures of heteropoly and isopoly complexes: divanadodecamolybdophosphate, trivanadoenneamolybdophosphate, “ γ -dodecatungstophosphate”, the dodecamolybdate-dodecamolybdomolybdate blue complex, and dihydrogen decavanadate”, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 501 – 504;
- ¹⁵ Z. Han, G. Luan and E. Wang, “Synthesis, properties and crystal structure of a novel organic-inorganic hybrid constructed from tungstophosphoric acid and benzotriazole” *Trans. Metal Chem.*, 28 (2003) 63 – 68;
- ¹⁶ J.A. Dean, *Lange’s Handbook of Chemistry*, 15th ed., McGraw-Hill, Inc., 1999, N.Y, pp 1.341;

Capítulo 6

ESTUDOS DE ÓPTICA NÃO LINEAR

<u>1. AS MOLÉCULAS ESTUDADAS E SUAS PROPRIEDADES DE ÓPTICA NÃO LINEAR</u>	<u>121</u>
1.1. POLIOXOMETALATOS	122
1.2. UREIA	123
1.3. AMINOÁCIDOS	124
1.4. 2-AMINO-5-NITROPIRIDINA	125
<u>2. RESULTADOS E DISCUSSÃO</u>	<u>125</u>
<u>3. CONCLUSÕES</u>	<u>127</u>
<u>4. BIBLIOGRAFIA</u>	<u>128</u>

A óptica não linear (ONL) ocupa-se do estudo de fenómenos que ocorrem como consequência da modificação das propriedades ópticas de um material na presença da luz ^[1]. Normalmente, só a luz laser é suficientemente intensa para modificar as propriedades ópticas de um sistema e, de facto, apesar de a absorção não linear de dois fótons ter sido discutida teoricamente em 1931, o início dos estudos de ONL está associado à demonstração do funcionamento do primeiro laser por Maiman, em 1960 ^[1]. Este tipo de fenómenos denomina-se assim porque só ocorrem quando a resposta de um material a um campo óptico aplicado depende de um modo “não linear” do campo óptico.

Os materiais com propriedades de óptica não linear têm sido aplicados na indústria, medicina, entretenimento, sensores remotos e análises, telecomunicações ou outros (onde se incluem a instrumentação e a gravação de imagens ^[2]).

Na verdade, estas aplicações podem ser agrupadas em duas grandes categorias, a saber:

- Aplicações electroópticas e lasers (onde se inclui a indústria, a medicina, o entretenimento, os sensores remotos e os “outros”
- Telecomunicações.

Dentro deste campo, interessa-nos, a geração de segunda harmónica (GSH). Este efeito, descoberto por Franken *et. al.* em 1961 ^[3], ocorre como parte da resposta atómica que depende quadraticamente da força do campo óptico aplicado. Deste modo, a intensidade da luz gerada pela frequência de segundo harmónico, tende a aumentar com o quadrado da intensidade do laser aplicado.

1. As moléculas estudadas e suas propriedades de óptica não linear

A pesquisa em cristais com propriedades ópticas não lineares (ONL) eficientes e extremamente transparentes (dos 100 nm ao infravermelho) é uma área estimulante para os físicos que se interessam por questões de óptica não linear. O desempenho de aparelhos de processamento de sinais ópticos está directamente relacionado com a descoberta de tais materiais ^[4]. Nos últimos 20 anos, uma grande variedade de cristais com propriedades de óptica não linear foram propostos. De entre estes, destacam-se os cristais orgânicos 3-metil-4-nitropiridina-1-óxido ^[5], *N*-4-nitrofenil-L-prolinol ^[6], 3-metil-4-metoxi-4'-nitrostilbeno ^[7], e os cristais inorgânicos LiB_3O_5 ^[8], $\text{K}(\text{TiO})\text{PO}_4$ ^[9, 10] (KTP). Os materiais orgânicos cristalinos mais eficientes apresentam uma susceptibilidade quadrática muito elevada e um limite de transparência de 500 nm, ao passo que os materiais inorgânicos, apresentam susceptibilidades quadráticas mais baixas aliadas a uma maior área do espectro

a que são transparentes ($\lambda_{\text{cut-off}}(\text{LiB}_3\text{O}_5) = 160 \text{ nm}$), bem como a uma maior resistência mecânica e térmica.

As propriedades de ONL são determinadas pelo tensor de hiperpolarizabilidade, $\chi^{(n)}$, uma quantidade que no caso da segunda ordem, $\chi^{(2)}$, impõe restrições de simetria. Para que um material exiba GSH, ele deve possuir uma estrutura não centrossimétrica, sendo que toda e qualquer busca de novos materiais para aplicações de GSH acaba por ser dominada por esta simples restrição [1, 11]. Tal, pode-se efectuar para famílias de compostos com estruturas cristalinas acentricas (por exemplo o KTP) ou então através de um alinhamento das moléculas na rede, de modo a se conseguir um dipolo. Esta última linha de investigação tem vindo a originar uma grande variedade de cristais, por meio do uso de várias estratégias, entre as quais:

- o uso das assimetrias moleculares;
- o uso da quiralidade molecular;
- a utilização de ligações de hidrogénio;
- a utilização de novos contra-íões nos sais orgânicos ou orgânico-metálicos;
- a possibilidade de rearranjo de estruturas centrossimétricas.

1.1. Polioxometalatos

A pesquisa sobre as propriedades de óptica não linear dos POMs em óptica não linear não tem sido um campo muito explorado, tendo sido poucas as pesquisas publicadas até aos dias de hoje sobre este assunto. Na Tab. 6.1, apresentam-se os compostos contendo polioxometalatos do tipo Keggin com geração de segunda harmónica.

Murakami *et al.*, investigaram a capacidade de geração de segundo harmónico de cerca de 8 complexos da família de heteropolianíões Keggin, entre estruturas “pai” e derivados lacunares [12]. No entanto, alguns dos cristais apresentados podem ser descritos através de grupos espaciais centrossimétricos (sais de Na dos heteropolianíões $[\text{XW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$, $\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$ e $[\text{PW}_9\text{Mo}_2\text{O}_{40}]^{7-}$ [13, 14, 15]), o que à partida significa que os cristais não deveriam apresentar geração de segundo harmónico. Os autores justificam os resultados obtidos com a desordenação de alguns dos átomos presentes que seria o suficiente para destruir o centro de inversão responsável pela anulação do segundo harmónico [12].

Já no que diz respeito a materiais híbridos orgânico-inorgânicos envolvendo POMs com propriedades de óptica não linear, foi também feita alguma investigação, na maior parte dos casos, obtidos a partir de estruturas do tipo $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^n-$.

Tab. 6.1 – Compostos com polioxometalatos que apresentam geração de segunda harmónica.

Cristal	GSH	ref
$\text{Na}_{10}[\text{SiW}_9\text{O}_{34}] \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$	✓	[12]
$\text{Na}_{10}[\text{GeW}_9\text{O}_{34}] \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$	✓	[12]
$\text{K}_7[\text{PW}_9\text{Mo}_2\text{O}_{39}] \cdot aq$	✓	[12]
$\text{K}_7[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot aq$	✓	[12]
$\text{K}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$	✓	[12]
$\text{Cs}_7[\text{PW}_{10}\text{Ti}_2\text{O}_{40}]$	✓	[12]
$\text{Na}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$	✓	[12]
$\text{Cs}_5[\text{PW}_{11}\text{TiO}_{40}] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$	✓	[12]
$(\text{HMPA})_3[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 15 \text{ H}_2\text{O}$	✓	[16]
$[\text{NMPH}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$	✓	[17]
$[\text{NMPH}]_3[\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}]$	✓	[17]
$[\text{NMPH}]_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]$	✓	[17]
$[\text{NMPAH}]_3[\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}]$	✓	[17]
$[\text{NMPAH}]_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$	✓	[17]
$[\text{4-DMSP}]_4[\text{NH}_2\text{Me}_2]_2\text{H}[\text{SiFeMo}_{11}\text{O}_{40}] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$	✓	[18]
$(\text{biqui})_4\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$	✓	[19]
$\alpha\text{-H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot 6\text{phen} \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$	✓	[20]

biqui = 2,2-biquinolína
 HMPA = Hexamethylphosphoramida
 NMP = N-metilpirrolidona
 (4-DMSP) = 4-[p-(dimetilamino)estiril]piridina
 phen = 1,10-fenanthrolína

A partir destes estudos, podem-se tirar algumas conclusões, nomeadamente ^[12, 17]:

- o heteroátomo tem influência nas propriedades de óptica não linear;
- as estruturas lacunares apresentam uma maior não linearidade dos que as não lacunares;
- a substituição de átomos adenda permite obter materiais mais eficientes na geração de segundo harmónico.

Para além dos materiais já apresentados – e ainda nos materiais contendo POMs Keggin –, há ainda a registar a utilização da GSH, por parte de Mishina *et al.*, para investigarem a adsorção dos POMs $[\text{XW}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ (X = P, n = 3; X = Si, n = 4) a superfícies policristalinas de Ag ^[21].

1.2. Ureia

Kurtz e Perry ^[22], aquando do desenvolvimento de um novo método para a determinação a geração de segundo harmónico foram os primeiros a testar cristais de ureia.

Desde então, outros grupos se têm debruçado sobre as propriedades de óptica não linear deste composto ^[23, 24, 25, 26, 27, 28, 29]. Esta aposta na ureia deve-se a ^[27]:

- i) a sua transparência óptica até aos 200 nm;
- ii) a sua grande birefringência;
- iii) o elevado valor da constante de óptica não linear.

Para além da própria Ureia – ainda hoje um dos materiais de referência utilizados no estudo das propriedades de ONL de sistemas moleculares – conhecem-se alguns materiais com geração de segunda harmónica em que a ureia se encontra associada a outras moléculas. São exemplos, os complexos iónicos estabelecidos entre a ureia e o ácido tartárico ^[30] e o ácido *S*-málico ^[31].

Por último, Nalwa *et al.* descreveu a GSH de filmes finos de poliureias ^[32].

1.3. Aminoácidos

Muitos dos aminoácidos (AA) opticamente activos apresentam uma geração de segundo harmónico bastante elevado e são candidatos promissores para a tecnologia laser e de comunicação óptica. Em particular, o interesse neste grupo de compostos para a fabrico de materiais com actividade de ONL advém de:

- a sua quiralidade, na maioria das moléculas.
- transparência num gama considerável de comprimentos de onda do visível de UV;
- a natureza “zwitteriónica” das moléculas;
- grupos dadores e receptores de electrões;
- elevadas hiperpolarizabilidades moleculares.

Actualmente, conhecem-se vários cristais para óptica não linear, obtidos por reacção de um ácido (normalmente inorgânico) com os seguintes aminoácidos: γ -Glicina (este é um polimorfo do aminoácido glicina) ^[33], *S*-Alanina ^[34, 35, 36], ácido *S*-Glutâmico ^[22], *S*-Arginina ^[37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47], *S*-Asparagina ^[48], *S*-Histidina ^[22, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55], *S*-Lisina ^[22, 56], *S*-Treonina ^[57, 58].

A medição do segundo harmónico através do teste de Kurtz apresenta resultados díspares e que vão desde valores próximos de zero até valores superiores ao KDP (utilizado como referência). ^[34-58].

Foram ainda desenvolvidos filmes com propriedades de ONL com o AA *S*-Tryptofano ^[59].

1.4. 2-amino-5-nitropiridina

O interesse na 2A5NP adveio da semelhança desta molécula com a *p*-nitroanilina, já denominada de “díodo molecular” e que possui um valor β (= hiperpolarizabilidade) da ordem dos 20×10^{-30} e.s.u. para o comprimento de onda fundamental de $1.34 \mu\text{m}$.

Este interesse, levou a uma intensa pesquisa para a preparação de novos materiais com propriedades de ONL contendo a 2A5NP. O interesse nesta molécula baseia-se em:

- a sua hiperpolarizabilidade;
- a presença de, pelo menos, três locais passíveis de serem ligados por pontes de hidrogénio, devido ao seu grupo amino e ao átomo de azoto facilmente protonável que serve como uma forte âncora para os contra-aniões;
- a sua utilização como contra-íão em sais inorgânicos;
- o desvio da absorção para o azul devido às moléculas aparentadas com a *p*-nitroanilina, resultante de um heteroátomo na posição α , respeitante ao grupo amino e que sugerem aplicações na geração de segundas harmónicas de luz visível;

São vários os materiais derivados da 2A5NP capazes de gerar segundo harmónico. Todos eles foram obtidos por reação da 2A5NP com os ácidos fosfórico^[60, 61], clorídrico e bromídrico^[62], cloroacético^[63], acetofostato^[64], benzosulfónico^[65, 66], 2*R*,3*R*-tartárico^[67, 68, 69] e tetrafluorobórico^[70].

2. Resultados e discussão

Todos os compostos **(1)** a **(49)** foram sujeitos ao teste de Kurtz. Destes, apenas dois – os compostos **(38)** e **(39)** – apresentaram geração de segunda harmónica, tendo-se observado a emissão de uma luz verde intensa, aquando da incidência de um laser Nd:YAG a emitir no comprimento de onda de 1064 nm .

Os restantes compostos – independentemente do método de síntese –, quando sujeitos ao mesmo laser e com a mesma intensidade, não só não emitiram a referida luz verde, como ainda, após o teste, apresentaram uma intensa coloração azul na zona onde o laser incidiu. A título de exemplo, apresenta-se na Fig. 6.1, três dos compostos que apresentaram a referida coloração azul após a realização do teste de Kurtz.

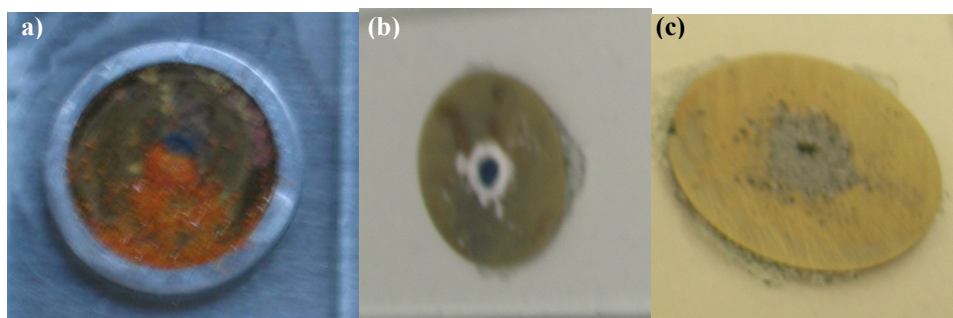


Fig. 6.1 – Resultado do teste de Kurtz nos compostos a) $(2A5NP)_4H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 3 H_2O$ (36); b) $(His)_2H_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot 4H_2O$ (23); c) $(Trp)_4H_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot 5H_2O$ (31).

Uma vez que estamos perante compostos contendo polioxometalatos, a referida coloração pode ser vista como resultante da redução dos átomos adenda Mo e W, do estado de oxidação +6 para o estado de oxidação +5. No entanto, a realização do mesmo teste e nas mesmas condições nos heteropoliácidos de partida, não levou à sua redução (Fig. 6.2), pelo que esta reação está relacionada com a presença das moléculas orgânicas. De notar que o halo azul presente na fronteira interna do anel metálico da Fig. 6.2d, se deve a um processo de redução devido ao contacto do metal com o heteropoliácido e não à acção do laser.

O mesmo teste foi ainda repetido para as moléculas orgânicas isoladas, isto é, sem a presença do heteropolianião, tendo-se observado que estas eram sempre resistentes ao laser.

Um outro factor a ter em conta é que, pelo menos no caso dos híbridos orgânico/inorgânicos preparados e que contêm aminoácidos, estamos perante estruturas centrossimétricas (*vide* Capt. 4); já a estrutura cristalina obtida com a 2A5NP – composto (36) – (*vide* Capt. 5) apresentam uma estrutura assimétrica. E em todas elas, se observa o mesmo efeito.

Assim sendo, tal poderá dever-se a uma transferência de carga entre as partes orgânica e inorgânica de cada composto. Por outro lado, e uma vez que apenas a área onde incidiu o laser foi reduzida, o feixe luminoso também estará ligado ao fenómeno.

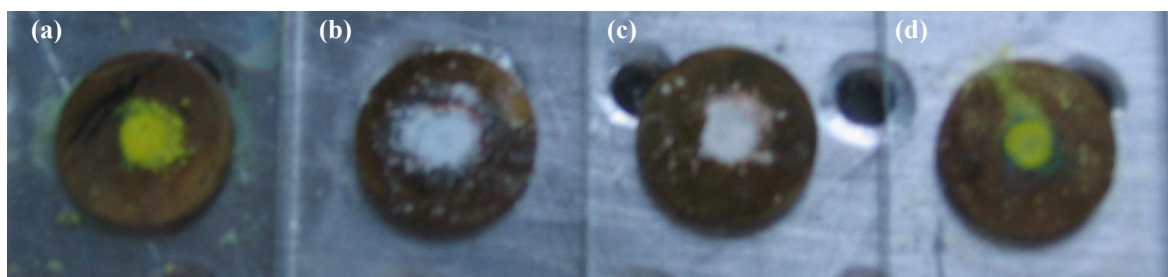


Fig. 6.2 – Lamelas contendo os polioxometalatos (a) $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 28H_2O$; (a) $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 24H_2O$; (a) $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 26 H_2O$; (a) $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot 13H_2O$ e (d) $H_4SiMo_{12}O_{40} \cdot 24H_2O$, após a realização do teste de Kurtz.

A fotoredução de híbridos orgânico/inorgânicos contendo polioxometalatos é algo que já foi descrito na literatura. Em 2000, Kochi *et al.* ^[71], observaram este comportamento

para um conjunto de compostos contendo os POMs $[M_6O_{19}]^{2-}$ e $[SiM_{12}O_{40}]^{4-}$ ($M = Mo, W$) e ligandos aromáticos, quando submetidos a um laser Nd:YAG a emitir a 532 nm.

No nosso estudo, os compostos orgânicos utilizados ou apresentavam anéis aromáticos – casos dos aminoácidos His e Trp e ainda dos derivados piridínicos – ou então continham sistemas de electrões deslocalizados – casos da ureia e da Arg – pelo que podemos estar perante um processo semelhante, com o laser a excitar a molécula orgânica e a consequente transferência electrónica para o POM.

Existem no entanto, dois compostos em que se observou a geração de segunda harmónica: os compostos **(38)** e **(39)** – como já anteriormente referidos, resultantes da moagem da 2-amino-5-nitropiridina com os heteropoliácidos $H_3[PM_{12}O_{40}]$ – ao passo que os compostos resultantes da mistura destes dois reagentes em solução, não só não geraram a segunda harmónica, como ainda se observou uma mudança de cor para o azul, sugerindo mais uma vez, uma redução do POM. Como já foi observado no Capt. 5, e tanto quanto é possível ver pelos difractogramas de raios-X de pós, o método de preparação tem influência na estrutura final do composto e, de acordo com o observado, os difractogramas dos compostos são diferentes. Tal pode sugerir que a maneira como as várias moléculas se organizam no cristal tem influência na capacidade deste gerar a segunda harmónica. Esta observação, vai de encontro a um conjunto de estudos efectuados, em que se demonstra a influência do arranjo das moléculas nos cristais na capacidade destes gerarem a referida segunda harmónica^[72].

3. Conclusões

Em termos de conclusão, podemos dizer que se conseguiu preparar dois materiais capazes de gerar a segunda harmónica, tal como o pretendido. Um outro resultado positivo, foi que

No entanto, dos cerca de 50 materiais preparados, os outros 48, aquando da exposição ao laser, sofreram um processo de fotoredução, com o laser a excitar a molécula orgânica e a consequente transferência de carga orgânico-inorgânico.

Estes resultados, vêm demonstrar a importância do método de preparação destes híbridos em termos de preparação de materiais – pelo menos no que diz respeito aos compostos estudados.

Como já foi mencionado, existem artigos publicados relatando a geração de segundo harmónico por parte quer de alguns polioxometalatos, quer das moléculas orgânicas estudadas. A ser assim, ou existe algo na combinação destes dois compostos que impede a geração de segundo harmónico – como, por exemplo uma estrutura centrossimétrica – ou então pode-se dar o caso de a não existência de actividade óptica não linear ser devida a uma conjugação dos vários factores já descritos.

4. Bibliografia

- ¹ R.W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Academic Press, Inc, 1992, San Diego;
- ² Ofra Kalisky, “Non-Linear Optical Materials/Application”, *BCC Report GB-117R*, 2000, <http://www.bccresearch.com/advmat/GB117R.html>;
- ³ P.A. Franken; A.E. Hill; C.W. Peters; G. Weinreich, “Generation of Optical Harmonics”, *Phys. Rev. Lett.* 7 (1961) 118 – 120;
- ⁴ J. Zyss, *Conjugated Polymeric Materials: Opportunities in Electronics, Optoelectronics and Molecular electronics*, J.L. Breda & R.R. Chance (ed.), 545 – 557, Kluwer Academic Publishers, 1990 Dordrecht;
- ⁵ J. Zyss; D.S. Chemla; J.F. Nicoud, “Demonstration of efficient nonlinear optical crystals with vanishing molecular dipole moment: Second-harmonic generation in 3-methyl-4-nitropyridine-1-oxide”, *J. Chem. Phys.*, 74 (1981) 4800 – 4811;
- ⁶ J. Zyss; J.F. Nicoud; M. Coquillay, “Chirality and hydrogen bonding in molecular crystals for phase-matched second-harmonic generation: *N*-(4-nitrophenyl)-(*L*)-prolinol (NPP)”, *J. Chem. Phys.*, 81 (1984) 4160 – 4167;
- ⁷ W. Tam; B. Guerin; J.C. Calabrese; S.M. Stevenson, “3-Methyl-4-methoxy-4'-nitrostilbene (MMONS): Crystal structure of a highly efficient material for second-harmonic generation”, *Chem. Phys. Letts.*, 154 (1989) 93 – 96;
- ⁸ C.Chen; Y. Wu; A. Jiang; B. Wu; R. Li; S. Lin, “New nonlinear-optical crystal: LiB_3O_5 ”, *J. Opt. Soc. Am. B*, 6 (1989) 616 – 621;
- ⁹ F.C. Zumsteg; J.D. Bierlein; T.E. Gier, “ $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{TiOPO}_4$: A new nonlinear optical material”, *J. Appl. Phys.*, 47 (1976) 4980 – 4985;
- ¹⁰ J.D. Bierlein; H. Vanherzeele, “Potassium titanyl phosphate: properties and new applications”, *J. Opt. Soc. Am. B*, 6 (1989) 622 – 633;
- ¹¹ D.S. Chemla; J. Zyss (eds.), *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals, Vol. I*; Academic Press: New York, 1987;
- ¹² H. Murakami; T. Kozeki; Y. Suzuki; S. Ono; H. Ohtake; N. Sarukura; E. Ishikawa; T. Yamase, “Nanocluster crystals of lacunary polyoxometalates as structure-design-flexible, inorganic nonlinear materials”, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 3564 – 3566;
- ¹³ G. Hervé; A. Tézé, “Study of α - and β -Enneatungstosilicates and -germanates” *Inorg. Chem.* 16 (1977) 2115 – 2117;
- ¹⁴ F. Robert; A. Tézé, “Structure of sodium β -hydrogenenneatungstosilicate hydrate $\text{Na}_9(\beta\text{-SiW}_9\text{O}_{34}\text{H}) \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ ”, *Acta Cryst.* B37 (1981) 318 – 322;
- ¹⁵ X. Cao; H. Naruke; T. Yamase, “ $\text{Na}_{8.5}\text{H}_{1.5}[\text{GeW}_9\text{O}_{34}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ containing trivacant A- α - and A- β -Keggin anions”, *Acta Cryst.* E59 (2003) i116 – i118;
- ¹⁶ J.-Y. Niu; X.-Z. You; C.-Y. Duan; H.-K. Fun; Z.-Y. Zhou, “A Novel Optical Complex between an Organic Substrate and a Polyoxometalate. Crystal and Molecular Structure of $\alpha\text{-H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 4 \text{ HMPA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (HMPA = Hexamethylphosphoramide)”, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 4211 – 4217;
- ¹⁷ X.-Z. You, “Chemical studies on the nonlinear optics of coordination compounds”, *J. Photochem. Photobiol. A*, 106 (1997) 85-90;
- ¹⁸ X.-M. Zhang; B. -Z. Shan; C.-Y. Duan; X.-Z. You, “Second-order non-linear optical response of a novel type of charge-transfer complex, $[\text{4-DMSPP}]_4[\text{NH}_2\text{Me}_2]_2\text{HSiFeMo}_{11}\text{O}_{40} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ”, *Chem. Comm.* 13 (1997) 1131 – 1132;

- ¹⁹ J.A.F. Gamelas; A.M.V. Cavaleiro; E.M. Gomes; M. Belsley; E. Herdtweck, “Synthesis, properties and photochromism of novel charge transfer compounds with Keggin anions and protonated 2,2’-biquinoline”, *Polyhedron* 21 (2002) 2537-2545;
- ²⁰ Y. Zhou; J. Peng; E. Wang; L. Zhang, “A novel optical charge-transfer complex between an organic substrate and a polyoxometalate, $\alpha\text{-H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot 6\text{phen} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ”, *Trans. Met. Chem.* 23 (1998) 125 – 128;
- ²¹ E.D. Mishina; G.A. Tsirlina; E.V. Timofeeva; N.E. Sherstyuk; M.I. Borzenko; N. Tanimura; S. Nakabayashi; O.A. Petrii, “Adlayers of Keggin type polytungstate anions on platinum: negligible electrochemical signatures and manifestations of “molecular UPD”, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 17096 – 17105;
- ²² S.K. Kurtz; T.T. Perry, “A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials”, *J. Appl. Phys.* 39 (1968) 3798 – 3813;
- ²³ D. Bauerle; K. Betzler; H. Hesse; S. Kappan; P. Loose, “Phase matched second harmonic generation in urea”, *Phys. Status Solidi A*, 42 (1977) K119 – K121;
- ²⁴ K. Betzler, H. Hesse, and P. Loose, “Optical second harmonic generation in organic crystals: Urea and ammonium-malate”, *J. Mol. Struct.*, 47 (1978) 393 – 396;
- ²⁵ C. Cassidy; J.M. Halbout; W. Donaldson; C.L. Tang, “Nonlinear optical properties of urea”, *Optics Comm.* 29 (1979) 243 – 246;
- ²⁶ J.-M. Halbout ; S. Blit; W. Donaldson; C.L. Tang, “Efficient phase-matched second-harmonic generation and sum-frequency mixing in urea”, *IEEE J. Quantum Electronics*, QE-15 (1979) 1176 – 1180;
- ²⁷ K. Kato, “High-efficiency high-power UV generation at 2128 Å in urea”, *IEEE J. Quantum Electronics*, QE-16 (1980) 810 – 811;
- ²⁸ J. Zyss; G. Berthier, “Nonlinear optical properties of organic crystals with hydrogen-bonded molecular units: the case of urea”, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 3635 – 3653;
- ²⁹ D.A. Dixon; N. Matsuzaga, “Density Functional Study of the Structures and Nonlinear Optical Properties of Urea”, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 3967 – 3977;
- ³⁰ M.K. Lü; F. Q. Meng; Z.H. Yang; W.T. Yu; H. Zeng, “Growth and characterization of ureia – (DL) – tartaric acid single crystals”, *Cryst. Res. Technol.* 31 (1996) 833 – 836;
- ³¹ E.M. Gomes; V. Venkataramanan; E. Nogueira; M. Belsley; F. Proença; A. Criado; M.J. Dianez; M.D. Estrada; S. Perez-Garrido, “Synthesis, crystal growth and characterisation of a new nonlinear optical material – urea L-malic acid”, *Synthetic Metals* 115 (2000) 225 – 228;
- ³² H.S. Nalwa; T. Watanabe; A. Kakuta; A. Mukoh; S. Miyata, “Second-order nonlinear optical properties of an aromatic polyurea”, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1995) 3223 – 3235;
- ³³ M.N. Bhat; S.M. Dharmaprakash, “New nonlinear optical material: glycine sodium nitrate”, *J. Cryst. Growth* 235 (2002) 511–516;
- ³⁴ L. Misoguti; A.T. Varela; F.D. Nunes; V.S. Bagnato; F.E.A. Melo; J. Mendes Filho; S.C. Zilio, “Optical properties of L-alanine organic crystals”, *Opt. Mat.* 6 (1996) 147 – 152;
- ³⁵ C. Razzetti; M. Ardoino; L. Zanotti; M. Zha; C. Paorici, “Solution growth and characterisation of L-Alanine single crystals”, *Crys. Res. Technol.* 37 (2002) 456 – 465;
- ³⁶ D.R. Babu; D. Jayaraman; R.M. Kumar; R. Jayavel, “Growth and characterization of non-linear optical L-alanine tetrafluoroborate (L-AIFB) single crystals”, *J. Crystal Growth* 245 (2002) 121–125;

- ³⁷ D. Xu; M. Jiang; Z. Tan, *Acta Chim. Sin.*, 41 (1983) 570;
- ³⁸ S.B. Monaco; L.E. Davis; S.P. Velsko; F.T. Wang; D. Eimerl, A. Zalkin, “Synthesis and characterization of chemical analogs of L-arginine phosphate”, *J. Cryst. Growth* 85 (1987) 252 – 255;
- ³⁹ D. Eimerl; S. Vlesko; L. Davis; F. Wang; G. Loiacono; G. Kennedy, “Deuterated L-arginine phosphate: a new efficient nonlinear crystal”, *IEEE J. Quant. Electron.*, QE-25 (1989) 179 – 193;
- ⁴⁰ S. Haussühl; J. Chrosch; F. Gnanam; E. Fiorentini; K. Recker; F. Wallrafen, “Crystal growth and physical properties of monoclinic L-arginine hydrochloride monohydrate, $C_6H_{14}O_2N_4HCl \cdot H_2O$, and L-arginine hydrobromide monohydrate, $C_6H_{14}O_2N_4HBr \cdot H_2O$ ”, *Cryst. Res. Technol.*, 625 (1990) 617 – 623;
- ⁴¹ T. Pal; T. Kar; X.Q. Wang; G.Y. Zhou; D. Wang; X.F. Cheng;; Z.H. Yang, “Growth and characterization of nonlinear optical material, LAHClBr – a new member of L-arginine halide family”, *J. Cryst. Growth* 235 (2002), 523 – 528;
- ⁴² A.M. Petrosyan; R.S. Feigelson; E.W. Van Stryland; R.P. Sukiasyan; H.A. Karapetyan, “New class of nonlinear optical crystals among arginine salts”, *Proc. SPIEE* 4751 (2002) 217 – 222;
- ⁴³ T. Pal; T. Kar; G. Bocelli; L. Rigi, “Synthesis, growth, and characterization of L-Arginine acetate crystal: a potential nlo material”, *Cryst. Growth Design*, 3 (2003) 13 – 16;
- ⁴⁴ D. Xu; X.Q. Wang; W.T. Yu; S.X. Xu; G.H. Zhang, “Crystal structure and characterization of a novel organic nonlinear optical crystal: L-arginine trifluoroacetate”, *J. Cryst. Growth*. 257 (2003), 432 – 433;
- ⁴⁵ M.D. Aggarwal; J. Stephens; A.K. Batra; R.B. Lal, “Bulk crystal growth and characterization of semiorganic nonlinear optical materials”, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 5 (2003) 555 – 562;
- ⁴⁶ K. Meera; R. Muralidharan; R. Dhanasekaran; P. Manyum; P. Ramasamy, “Growth of nonlinear optical material: L-arginine hydrochloride and its characterisation”, *J. Cryst. Growth* 263 (2004) 510 – 516;
- ⁴⁷ T. Pal; T. Kar, “Optical, mechanical and thermal studies of nonlinear optical crystal L-arginine acetate”, *Mat. Chem. Phys.* 91 (2005) 343 – 347;
- ⁴⁸ P. Srinivasan; T. Kanagasekaran; R. Gopalakrishnan; G. Bhagavannarayana; P. Ramasamy, “Studies on the growth and characterization of L-asparaginium picrate (LASP) – a novel nonlinear optical crystal”, *Cryst. Growth Design* (2006), in press DOI: [10.1021/cg060094+](https://doi.org/10.1021/cg060094+) ;
- ⁴⁹ H.O. Marcy; H.J. Rosker; L.F. Warren; P.H. Cunningham; C.A. Thomas, “L-Histidine tetrafluoroborate: a solution grown semiorganic crystal for nonlinear frequency conversion”, *Opt. Lett.*, 20 (1995) 252;
- ⁵⁰ H. Ratajczak; J. Barycki; A. Pietraszko; J. Baran; S. Debrus; M. May; J. Venturini, “Preparation and structural study of a novel nonlinear molecular material: the L-histidinium dihydrogenarsenate orthoarsenic acid crystal”, *J. Molec. Struct.* 526 (2000) 269 – 278;
- ⁵¹ K.V. Rajendran; D. Jayaraman; R. Jayavel; R.M. Kumar; P. Ramasamy, “Growth and characterization of non-linear optical L-hystidine tetrafluoroborate (L-HFB) single crystals”, *J. Crystal Growth* 224 (2001) 122 – 127;

- ⁵² R. Ittyachan; P. Sagayaraj, “Growth and characterization of a new nonlinear optical L-histidine diphosphate single crystal”, *J. Cryst. Growth* 249 (2003) 553 – 556;
- ⁵³ R. Ittyachan; P. Sagayaraj, “Growth and characterization of a new promising NLO L-histidine bromide crystal”, *J. Cryst. Growth* 249 (2003) 557 – 560;
- ⁵⁴ M.D. Aggarwal; J. Choi; W.S. Wang; K. Bhat; R.B. Lal; A.D. Shields; B.G. Penn; D.O. Frazier, “Solution growth of a novel nonlinear optical material: L-histidine tetrafluoroborate”, *J. Cryst. Growth* 204 (1999) 179 – 182;
- ⁵⁵ S. Dhanuskodi; J. Ramajothi, “Crystal growth, thermal and optical studies of L-histidine tetrafluoroborate: a semiorganic NLO material”, *Cryst. Res. Technol.* 39 (2004) 592 – 597;
- ⁵⁶ M.K. Marchewka; S. Debrus; H. Ratajczak, “Vibrational spectra and second harmonic generation in molecular complexes of L-lysine with L-tartaric, D,L-malic, acetic, arsenous, and fumaric acid”, *Cryst. Growth Design*. 3 (2003) 587 – 592;
- ⁵⁷ J.J. Rodrigues Jr., L. Misoguti, F.D. Nunes, C.R. Mendonca, S.C. Zilio, “Optical properties of L-threonine crystals”, *Opt. Mater.* 22 (2003) 235 – 240;
- ⁵⁸ G.R. Kumar; S.G. Raj; R. Sankar; R. Mohan; S. Pandi; R. Jayavel, “Growth, structural, optical and thermal studies of non-linear optical L-threonine single crystals”, *J. Crystal Growth* 267 (2004) 213 – 217;
- ⁵⁹ B.L. Smiley; V. Vogel, “Near UV optical second harmonic generation studies of surface-adsorbed tryptophan residues”, *J. Chem. Phys.*, 103 (1995) 3140 – 3144;
- ⁶⁰ Z. Kotler; R. Hierle; D. Josse; J. Zyss, “Quadratic nonlinear-optical properties of a new transparent and highly efficient organic-inorganic crystal: 2-amino-5-nitropyridinium-dihydrogen phosphate (2A5NPDP)”, *J. Opt. Soc. Am. B* 9 (1992) 534 – 547;
- ⁶¹ N. Horiuchi; F. Lefaucheux; M.C. Robert; D. Josse; S. Khodja; J. Zyss, “Gel growth of 2-amino-5-nitropyridinium dihydrogen phosphate organomineral crystals: X-ray and nonlinear optics characterization”, *J. Cryst. Growth* 147 (1995) 361 – 368;
- ⁶² J. Pécault; J.P. Lévy; R. Masse, “Structural evidence in 2-amino-5-nitropyridinium halides (Cl⁻, Br⁻) of herringbone motifs favourable to efficient quadratic non-linear optical properties”, *J. Mater. Chem.* 3 (1993) 999 – 1003;
- ⁶³ Y. Le Fur; M. Bagieu-Beucher; R. Masse; J.-F. Nicoud; J.-P. Lévy, “Crystal engineering of noncentrosymmetric structures based on 2-amino-5-nitropyridine and *n*-chloroacetic acid assemblies”, *Chem Mater.* 8 (1996) 68 – 75;
- ⁶⁴ J. Pecaut; R. Masse, “2-amino-5-nitropyridinium acetophosphonate: a deliberately engineered non-linear optical crystal”, *J. Mater. Chem.*, 4 (1994) 1851 – 1854;
- ⁶⁵ H. Koshima; M. Hamada; I. Yagi; K. Uosaki, “Synthesis, structure, and second-harmonic generation of noncentrosymmetric cocrystals of 2-amino-5-nitropyridine with achiral benzenesulfonic acids”, *Cryst. Growth Design* 1 (2001) 467 – 471;
- ⁶⁶ H. Koshima; H. Miyamoto; I. Yagi; K. Uosaki, “Cocrystals of 2-amino-5-nitropyridine with benzene-sulfonic acids for second-order nonlinear optical materials”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 420 (2004) 79 – 89;
- ⁶⁷ J. Zyss; R. Masse; M. Bagieu-Beucher; J.P. Lévy, “Quasi-perfect polar alignment of nonlinear chromophores in a crystalline H-bonded guest-host structure: 2-amino-5-nitropyridine-L-monohydrogenotartrate”, *Adv. Mat.* 5 (1993) 120 – 124;
- ⁶⁸ O. Watanabe, T. Noritake; Y. Hirose; A. Okada; T. Kurauchi, “Synthesis, crystal structure and non-linear optical properties of 2-amino-5-nitropyridine-L-(+)-tartrate, a new second-harmonic-generation crystal”, *J. Mater. Chem.*, 3 (1993) 1053 – 1057;

- ⁶⁹ J. Zaccaro; F. Lorut; A. Ibanez, “Crystal growth of a stable nonlinear optical organic material: 2-amino-5-nitropyridinium monohydrogen L-tartrate”, *J. Mater. Chem.*, 9 (1999) 1091 – 1095;
- ⁷⁰ S. Manivannan; S. Dhanuskodi; K. Kirschbaum; S.K. Tiwari, “Design of an efficient solution grown semiorganic NLO crystal for short wavelength generation: 2-amino-5-nitropyridinium tetrafluoroborate”, *Cryst. Growth Design* 5 (2005) 1463 – 1468;
- ⁷¹ P. Le Maguerès; S.M. Hubig; S.V. Lindeman; P. Veya; J.K. Kochi, “Novel charge-transfer materials via cocrystallization of planar aromatic donors and spherical polyoxometalate acceptors”, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000), 10073 – 10082;
- ⁷² M.J. Prakash; T.P. Radhakrishnan, “Second harmonic generation from a homologous series of molecular crystals: impact of supramolecular interactions”, *Chem. Mater.* 18 (2006), 2943 – 2949 e referências aí incluídas;

Capítulo 7

CONCLUSÕES FINAIS

<u>1.</u>	<u>ALGUMAS NOTAS FINAIS</u>	<u>135</u>
<u>2.</u>	<u>BIBLIOGRAFIA</u>	<u>136</u>

1. Algumas notas finais

Neste trabalho, procedeu-se à síntese – e consequente caracterização – de novos compostos contendo polioxometalatos do tipo Keggin, de fórmula $H_n[XM_{12}O_{40}] \cdot aq$ ($X = P$ e $n = 3$; $X = Si$ e $n = 4$; $M = Mo, W$), e as moléculas orgânicas ureia, *S*-arginina, *S*-histidina, *S*-triptofano, 2-amino-5-nitropiridina e 2-(2-aminoetilamino)-5-nitropiridina. Estes compostos, tal como o descrito nos capítulos anteriores, foram preparados por dois métodos diferentes: pelo método tradicional de solução e por reação mecânico-química. Tal como ficou demonstrado, os materiais obtidos apresentam características diferentes, consoante o método de preparação utilizado.

O método da reação através da moagem dos reagentes foi, tanto quanto se sabe, aplicado pela primeira vez de uma forma sistemática na preparação de novos compostos contendo polioxometalatos, havendo na literatura, apenas duas referências a materiais preparados desta maneira e sendo que uma delas, apenas foi publicada online no início deste ano ^[1, 2]. Apesar de as moléculas utilizadas possuírem, na sua maioria sistemas aromáticos, tal não aparenta ser condição *sine qua non* para a utilização da moagem de reagentes como via para obtenção de novos materiais, como o mostram o caso da ureia e da *S*-arginina, podendo-se sugerir que qualquer molécula capaz de formar ligações de hidrogénio pode ser utilizada com sucesso.

Seria, no entanto, interessante aprofundar o estudo deste processo – recorrendo a técnicas como o SEM e/ou o AFM – de modo a se obter um quadro mais completo das características dos compostos preparados.

Estes resultados têm ainda mais importância, se considerarmos que, actualmente, uma das grandes áreas de investigação química se centra na preparação de materiais com o mínimo de desperdícios em termos de reagentes e ambientalmente amigáveis. Por outro lado, a optimização de materiais tendo em vista uma determinada aplicação pode também passar por aqui.

Um exemplo disso mesmo foi observado no teste de Kurtz, onde os compostos $(2A5NP)_3H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 3.5H_2O$ e $(2A5NP)_3H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 0.5H_2O$ apresentaram geração de segundo harmónico, ao passo que os compostos $(2A5NP)_3H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 4H_2O$ e $(2A5NP)_3H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 2H_2O$ – obtidos a partir de uma solução contendo os reagentes apropriados – já não apresentaram a referida geração de segunda harmónica. Sendo este o objectivo último deste trabalho, falta neste momento, fazer a quantificação do sinal obtido e a preparação de cristais maiores recorrendo ao método da “semente”, método esse que, de acordo com a literatura, tem dado provas no que diz respeito à obtenção de cristais a partir de pós preparados por moagem dos reagentes ^[3, 4].

No que diz respeito aos restantes compostos, nenhum deles resistiu ao laser, aquando o teste de Kurtz, observando-se uma fotoredução. Conhecem-se, no entanto, casos de associação de polioxometalatos do tipo Keggin a compostos orgânicos ^[5, 6, 7], pelo que se pode supor que estes resultados sejam específicos das moléculas utilizadas. No entanto, a

estratégia do escolher moléculas orgânicas apenas pelas suas propriedades de óptica não linear não parece ser conveniente, já que outros factores como a distribuição das várias moléculas na rede cristalina aparentam ter importância.

Assim, uma outra via de investigação ainda possível, é o recurso a películas poliméricas, no sentido de tentar minimizar as interacções entre as moléculas orgânicas e os POMs e, ainda assim, conseguir obter materiais interessantes do ponto de vista da óptica não linear. Tal foi a estratégia seguida por E. Wang *et al.* ^[8] na associação de uma ftalocianina ao anião PMo_{12} .

2. Bibliografia

- ¹ W. You; E. Wang; Y. Xu; Y. Li; L. Xu; C. Hu, “An Alkali Metal-Crown Ether Complex Supported by a Keggin Anion through the Three Terminal Oxygen Atoms in a Single M_3O_{13} Triplet: Synthesis and Characterization of $[\{\text{Na}(\text{dibenzo-18-crown-6})(\text{MeCN})\}_3\{\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\}]$ ”, *Inorg. Chem.* 40 (2000) 5468 – 5471;
- ² R.-Y. Wang; D.-Z. Jia; L. Zhang ; L. Liu; Z.-P. Guo; B.-Q. Li; J.-X. Wang, “Rapid Synthesis of Amino Acid Polyoxometalate Nanotubes by One-Step Solid-State Chemical Reaction at Room Temperature”, *Adv. Funct. Mat.* 16 (2006) 687 – 692;
- ³ K. Tanaka; F. Toda, “Solvent-free organic synthesis”, *Chem. Rev.* 100 (2000) 1025 – 1074;
- ⁴ G. Kaupp, “Solid-state molecular syntheses: complete reactions without auxiliaries based on the new solid-state mechanism”, *Cryst. Eng. Comm.*, 5 (2003) 117 – 133;
- ⁵ J.-Y. Niu; X.-Z. You; C.-Y. Duan; H.-K. Fun; Z.-Y. Zhou, “A Novel Optical Complex between an Organic Substrate and a Polyoxometalate. Crystal and Molecular Structure of $\alpha\text{-H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 4 \text{ HMPA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (HMPA = Hexamethylphosphoramide)”, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 4211 – 4217;
- ⁶ X.-Z. You, “Chemical studies on the nonlinear optics of coordination compounds”, *J. Photochem. Photobiol. A*, 106 (1997) 85-90;
- ⁷ J.A.F. Gamelas; A.M.V. Cavaleiro; E. Matos Gomes; M. Belsley; E. Herdtweck, “Synthesis, properties and photochromism of novel charge transfer compounds with Keggin anions and protonated 2,2'-biquinoline”, *Polyhedron*, 21 (2002) 2537 – 2545;
- ⁸ L. Xu E. Wang; Z. Li; D.G. Kurth; X. Du; H. Zhang; C. Qin, “Preparation and nonlinear optical properties of ultrathin composite films containing both a polyoxometalate anion and a binuclear phthalocyanine”, *New J. Chem.*, 26 (2002) 782 – 786;